

**Untersuchungen zur externen und internen Belastung bei
Pflanzenschutzmittelexponierten im Verlauf von drei Jahren**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor medicinae (Dr. med.)

vorgelegt dem Rat der Medizinischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von **Tobias Bergmann**
geboren am 18. Februar 1976 in Rostock

6. Oktober 2004

Erster Gutachter: Prof. Dr. med. R. Schiele

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. D. Müller

Dritter Gutachter: Prof. Dr. Dr. R. Kessel

Tag der öffentlichen Verteidigung: 5.12.2005

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
1 Einleitung	3
1.1 Geschichtliche Entwicklung und gesetzliche Grundlagen	3
1.2 Toxikologie der untersuchten Stoffgruppen	9
1.3 Externe Belastung und Arbeitsschutz	14
2 Zielstellung	18
3 Material und Methoden	20
3.1 Charakterisierung der Studie und Auswahl der Teilnehmer	20
3.1.1 Charakterisierung der Exposition	21
3.1.2 Tätigkeitsspektrum	22
3.1.3 Applikation	23
3.2 Externe Belastung	27
3.2.1 Bestimmung der dermalen Belastung (Pad-Methode)	27
3.2.2 Bestimmung der inhalativen Belastung	31
3.3 Interne Belastung (Urinbiomonitoring)	32
3.4 Statistische Auswertung	33
4 Ergebnisse	34
4.1 Stoffgruppenspezifische Analyse	34
4.2 Expositionszeiten	37
4.3 Dermale Belastung im Obstbau	41
4.3.1 Pestizidrückstände auf der Körperoberfläche im Obstbau	41
4.3.2 Pestizidrückstände auf den Händen im Obstbau	42
4.4 Dermale Belastung im Gewächshaus	43
4.4.1 Pestizidrückstände auf der Körperoberfläche im Gewächshaus	44
4.4.2 Pestizidrückstände auf den Händen im Gewächshaus	45
4.5 Schadstoffanalyse der Luft im Obstbau und Gewächshaus	46
4.6 Einfluss der Schutzkleidung auf die dermale Belastung	48
4.6.1 Persönliche Schutzausrüstung im Obstbau	48
4.6.2 Persönliche Schutzausrüstung im Gewächshaus	49

	Seite
4.7	Dermale Belastung in Abhängigkeit von der Tätigkeit (Obstbau)
4.7.1	Anmischer auf Mischstationen
4.7.2	Traktoristen ohne Anmischen
4.7.3	Traktoristen mit Anmischen
4.7.4	Kontrolleur, Pflanzenschutzverantwortlicher
4.8	Inhalative Belastung in Abhängigkeit von der Tätigkeit (Obstbau)
4.9	Einfluss klimatischer Faktoren (Wetter und Temperaturen)
4.10	Verlaufsanalysen zur dermalen Gesamtbelastung (1995 - 1997)
4.10.1	Obstbau
4.10.2	Gewächshaus
4.10.3	Wirkstoffspektrum für die jeweiligen Tätigkeitsbereiche im Verlauf (Obstbau)
4.10.4	Persönliche Schutzausrüstung in Abhängigkeit von der Tätigkeit im Verlauf (Obstbau)
4.11	Untersuchung zur internen Belastung (Urinbiomonitoring)
5	Diskussion
5.1	Studiendesign und Erfassung der Exposition
5.2	Dermale Belastung
5.3	Inhalative Belastung
5.4	Einfluss der persönlichen Schutzausrüstung
5.5	Gewächshaus
5.6	Urinbiomonitoring
6	Schlussfolgerungen und Empfehlungen für die Praxis
7	Literaturverzeichnis
8	Abkürzungsverzeichnis
9	Verzeichnis der Abbildungen
10	Verzeichnis der Tabellen

Zusammenfassung

Ziel der von 1995 bis 1997 durchgeführten Studie war es, die dermale (Pad-Methode, Handabwaschung), die inhalative (Luftproben) und die innere Belastung (Urin-Biomonitoring) von gegenüber Pflanzenschutzmitteln (PSM) exponierten Arbeitern aus Thüringen nach der Pestizidapplikation zu analysieren. Dazu standen 35 Probanden von Obstplantagen und ein Proband im Gewächshaus zur Verfügung. Nach analytischer Auswertung der Proben (Dünnschicht- und Gaschromatographie) erfolgte der Vergleich mit tolerierbaren dermalen Expositionen (D^{tol}) sowie maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK).

Auf den Obstplantagen wurden 12 und im Gewächshaus 15 Wirkstoffe messanalytisch erfasst, größtenteils Derivate der organischen Phosphorsäureester, Carbamate, Dithiocarbamate und Pyrethroide. Korrelationen zwischen dem Einsatz der Wirkstoffe und einer eventuell zu erwartenden dermalen/inhalativen Belastung für den Anwender konnten nicht gefunden werden. Die gemessenen Konzentrationen auf den Pads unter der Arbeitskleidung war im Obstbau im Mittel 1,7-mal höher als die Konzentrationen der auf der Außenseite der Arbeitskleidung lokalisierten Pads. Die saisonal abhängige Tätigkeit (März bis Oktober) sowie zusätzliche Einflussfaktoren (Abdrift, Wettererosionen) ließen auf der Plantage geringere Belastungen/Expositionszeiten im Vergleich zum Gewächshaus erwarten. Dies konnte hinsichtlich der Belastungen bestätigt werden. Die messanalytisch erfaßte jährliche Pestizidexposition lag bei den Probanden zwischen drei und 49 Stunden.

In Abhängigkeit von der praktizierten Tätigkeit im Obstbau wurden unterschiedliche dermale Belastungen ermittelt.

Im Gewächshaus lag die Konzentration auf der Arbeitskleidung 1,1-mal höher als unter der Schutzkleidung. Im Gegensatz zum Obstbau kam es im Gewächshaus zu Überschreitungen des zulässigen D^{tol} -Wertes (Methamidophos 3,3-fach). Der D^{tol} -Wert wurde im Obstbau und Gewächshaus von keinem weiteren Wirkstoff überschritten. Bei der Messung der inhalativen Belastung in der Traktorenkabine (Obstbau) sowie im Gewächshaus nach dem Spritzvorgang wurden die zulässigen MAK-Werte nicht überschritten. Die quantifizierten Rückstandskonzentrationen können als niedrig bewertet werden.

Die Bereitschaft zum Tragen von Arbeitsschutzkleidung war mangelhaft. Die empfohlene Schutzkleidung wurde im Obstbau nur an einem Drittel der Untersuchungstage (35

Messtage) und im Gewächshaus an zwei Messtagen (11,2 %) getragen. Eine protektive Funktion der Arbeitskleidung konnte in unserer Studie belegt werden. Das Tragen von Straßenkleidung (Hemd und Hose) verursachte im Obstbau im Vergleich zum Standard-schutzanzug eine 1,2-fach und im Gewächshaus eine 3,6-fach höhere Rückstandsmenge auf den Pads unter der Kleidung. Ein entsprechender Schutz lässt sich für den Gebrauch von Handschuhen postulieren. In Abhängigkeit vom Betätigungsfeld (Obstbau) wurde ein uneinheitlicher Nutzungsgrad der Arbeitsschutzkleidung beobachtet mit hieraus resultierenden Belastungsunterschieden.

Die allgemeine dermale Gesamtbelastung sowie die nach Wirkstoffgruppen aufgespaltete Gesamtbelastung zeigte eine rückläufige Tendenz. Reziprok hierzu verhält sich die dermale Belastung der Hände. Im Gewächshaus wurde zu Studienbeginn eine 4-fach höhere dermale Belastung bestimmt.

Das Führen der konzipierten Spritztagebücher (Expositionsumfang, PSM-Wirkstoffe, Wetterbedingungen, Arbeitsschutzcompliance) erwies sich in der Praxis als schwer realisierbar. Ferner waren die Anwendung einheitlicher Untersuchungsmodi auf Grund schwankender Probandencompliance sowie Fluktuation der Untersuchungspersonen über den Verlauf der Studie erschwert. Es empfiehlt sich daher für nachfolgende Studien die Compliance der teilnehmenden Probanden durch intensive Aufklärung sowie finanzielle Attraktivität zu steigern. Die resultierende Mehrbelastung durch Dokumentation, Padpositionierung, zusätzlichem Zeitaufwand und Urinsammlung könnte hierdurch besser toleriert werden.

Das speziell für die Studie weiter entwickelte analytische Verfahren des Biomonitorings erbrachte in der Auswertung der Urinmetaboliten keine signifikante Korrelationen der dermalen und inhalativen Pestizidbelastung (ANGERER et al. 1999). Das biologische Monitoring erlaubt die Feststellung der beruflichen Gesamtbelastung über alle Aufnahmewege und daher eine umfassende Gefährdungsbeurteilung.

Bei Beachtung der Arbeitsschutzrichtlinien, Durchführung von Vorsorgeuntersuchungen und dem Einsatz von Schutzkleidung ist für den PSM-Exponierten offenbar keine Gefährdung auf Plantagen und im Gewächshaus hinsichtlich der dermalen und inhalativen Belastung zu erwarten.

1 Einleitung

1.1 Geschichtliche Entwicklung und gesetzliche Grundlagen

Pflanzenschutz gehört in der Landwirtschaft zu einer der grundlegenden Voraussetzungen, um die Gewährleistung und Erhöhung der Erträge sowie die Qualitätssicherung der landwirtschaftlichen Produkte zu garantieren. Im Laufe der Zeit war eine kontinuierliche Weiterentwicklung effizienterer Schutzmittel notwendig geworden. Die heutigen Entwicklungen basieren zumeist auf der Grundlage der synthetischen Chemie. Das Zeitalter des synthetischen chemischen Pflanzenschutzes begann im Jahre 1939. Zu diesem Zeitpunkt wurde die insektizide Wirkung des Dichlordiphenyl-trichlorethan (DDT) entdeckt. Es folgten zahlreiche weitere Entwicklungen, die an verschiedenen Sektoren zur speziellen Bekämpfung ansetzten (z. B. die Triazine Simazin 1956 und Atrazin 1958). Gegen Schädlinge gelang es, Insektizide aus der Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe, organische Phosphorverbindungen (Fenthion, Dimethoat), der Carbamate (Methomyl, Propoxur) und Pyrethroide (Cypermethrin, Deltamethrin) zu entwickeln. Als Fungizide wurden bis zur Entdeckung der pflanzenverträglicheren Dithiocarbamate (z. B. Maneb, Mancozeb), in den 50er Jahren anorganische Mittel (z. B. Kupfer, Schwefel, Quecksilber) in der Landwirtschaft eingesetzt.

Ab den 70er Jahren wurden systemische Stoffe, wie Benzimidazole (Benomyl) und Azol entwickelt und angewendet. Der Landwirtschaft wurde somit ein effektiveres Produzieren ermöglicht. 1975 betrug der jährliche Verlust in der Obsternte durch Schädlinge 29 %. Der totale Ernteverlust in Europa zur damaligen Zeit lag bei etwa 15 % (HARMUTH 1990). Durch den professionellen Einsatz ökonomisch arbeitender Maschinen gelang es, Qualität und Quantität der Ernte zu erhöhen. Steigende Qualitäts- und Quantitätsansprüche (Handelsklassen) an die Lebensmittelindustrie durch den Endkonsumenten machten diese Entwicklung erforderlich. Dieser Entwicklungstrend wurde des Weiteren durch ansteigende Ressourcenknappheit (begrenzte Anbauflächen), wachsende Bevölkerungszahlen, die kontinuierliche Anhebung der Lohn- und der laufenden Kosten [1970/71 bis 1987/88 um ca. 300 % [MEINERT und MITTNACHT 1992]] und Überschussproduktionen mit sekundär sinkenden Produktpreisen (Getreide 1983/84 bis 1988/89 um 25 %) getriggert (Agrarbericht 1990).

Die Anwendung neuer Pflanzenschutzmittel (PSM) ermöglichte der Landwirtschaft den Anbau von Kulturen an bis dahin ungeeigneten Standorten. Daraus ergaben sich jedoch

auch Folgeprobleme, die sich in einem verstärkten Krankheits- und Schädlingsbefall der Kulturpflanzen äußerten. Der kritiklose Einsatz unspezifischer Insektizide führte parallel zur Vernichtung natürlicher Feinde von vorher bedeutungslosen Pflanzenschädlingen (Rote Spinne/Apfelbaum). Ferner kam es zum Auftreten von Resistenzerscheinungen bei diversen Schädlingen in Monokulturen z. B. in Baumwoll- und Luzernekulturen in Amerika (MEINERT und MITTNACHT 1992).

Bei einigen Pflanzenschutzmitteln (z. B. DDT) ist eine hohe Persistenz in der Umwelt festgestellt worden. Eine Problematik, die bei Einführung des Stoffes noch nicht bekannt war. Die ökonomische großflächige Anwendung derartiger Pflanzenschutzmittel führte in der Folge zu Anreicherungen im Boden, in der Luft und im Wasser. Tierische Organismen nehmen diese Stoffe über die Nahrung auf, es kommt zur Speicherung und Anreicherung in ihrem Fettgewebe. Am Ende der Nahrungskette steht der Mensch. Als Endkonsument nimmt er somit die ursprünglich für Acker- und Feldbau konzipierten Pflanzenschutzmittel in seinen Körper auf. Doch nicht nur die Nahrungskette, auch die Rückstände in Lebensmitteln, stehen zur Diskussion. Seit 1966 existieren erste Höchstmengenverordnungen, welche die Höhe verbleibender PSM in produzierten Lebensmitteln regeln sollen (MEINERT und MITTNACHT 1992). Ein weiterer Punkt ist das Sickerverhalten von PSM, was eine potentielle Gefährdung des Grundwassers bedeutet. Zur Risikoabschätzung dienen Angaben über Präparat (Aufwandmenge), Wirkstoff (Halbwertszeit im Boden), Boden (Feuchte, Dichte), Deckschicht (mittlere Sickergeschwindigkeit) und Grundwasserleiter (Tiefe unter dem Bodenhorizont) (BINNER et al. 1990).

In Untersuchungen zur Abschätzung der Akkumulation von persistierenden Wirkstoffen im Boden wurden seit 1979 in der DDR auf Obstplantagen (intensiv mit PSM behandelte Flächen) systematische Überwachungen durchgeführt. Es wurden zwei Apfelanlagen (Bezirk Dresden) mit unterschiedlichen Standzeiten (3 und 8 Jahre) hinsichtlich des Wirkstoffes Simazin und Atrazin untersucht. Es erfolgten Probenentnahmen in Tiefen von 0 bis 20 cm und 20 bis 40 cm. Hier zeigte sich, dass sich die Höhe des Rückstandsniveaus der Wirkstoffe nicht zu Anlagen mit kürzeren Standzeiten unterscheidet. Im Bodenhorizont (0 bis 20 cm) wurden 0,15 bis 0,25 mg/kg Wirkstoff nachgewiesen, und im Bodenhorizont (20 bis 40 cm) gelang die Quantifizierung von jeweils <0,05 mg/kg Wirkstoff. Unterstützende Beobachtungen wurden durch die Pflanzenschutzämter in Halle und Schwerin getätigt, welche gleichfalls einen höheren Kontami-

nationsgrad in den oberen Bodenschichten nachweisen konnten. Hinsichtlich dieser Erkenntnisse erfolgten in den Agrochemischen Zentren (AZR) der DDR zur Minderung der Gefahr der Altlastenbildung protektive Maßnahmen. In neu gebauten Betriebsteilen waren von Beginn an betonierte Arbeitsflächen vorhanden. Besonders gefährdete Flächen sind die Verladerampe, Leergutlagerflächen, Abstellflächen für Pflanzenschutzmaschinen, feste Übergabestellen für Brühen und unbefestigte Waschplätze. Gemessene Rückstandsmengen in solchen Betrieben waren weit unterhalb der Grenzwerte für eine Sanierungsindikation (BEITZ et al. 1991).

Um eine Vereinheitlichung in Fragen des Gebrauchs und Umgangs mit Pestiziden zu schaffen, erfolgte die Verabschiedung des Pflanzenschutzgesetzes (PflSchG). Auf Grund des Gesetzes zum Schutze der Kulturpflanzen von 1937 war für das Inverkehrbringen von PSM zunächst eine behördliche Prüfung und Zulassung nicht vorgesehen. Es bestand aber die Möglichkeit einer freiwilligen Prüfung und Anerkennung durch die Prüfstelle für PSM und Pflanzenschutzgeräte bei der 1919 eingerichteten Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft.

Das PflSchG wurde im Jahre 1968 in der BRD verabschiedet. Zweck und Ziel des PflSchG ist, Pflanzen und Pflanzenerzeugnisse vor Schadorganismen sowie Krankheiten zu schützen. Ferner sollen Schäden abgewandt werden, die bei der Anwendung von PSM für die Gesundheit von Mensch und Tier entstehen können. Die obligatorische einheitliche Prüfung und Zulassung aller PSM vor deren Inverkehrbringen wurde in den §§ 7 und 8 PflSchG a. F. verbindlich geregelt.

Einschneidende inhaltliche Änderungen brachte das PflSchG vom 15. September 1986. Gesetzeszweck und Kennzeichnungsvorschriften wurden erweitert, Anwendungsvorschriften und eine weitere Einvernehmensbehörde für das Zulassungsverfahren neu aufgenommen sowie die Anforderungen für Verkauf und Anwendung von PSM verschärft (KRAUS 1993). Eine Novellierung des PflSchG erfolgte erneut am 1. Juli 1998. Es setzt die Zulassungsrichtlinie für PSM der Europäischen Union in nationales Recht um (INDUSTRIEVERBAND AGRAR 2000). Seit dem 28. Juni 2002 gilt das neue deutsche Biozidgesetz basierend auf den europaweit gültigen Richtlinien 98/8/EG. Hauptinhalt bilden Zulassungsverfahren für PSM-Produkte. Es werden hierdurch Handlungshemmnisse durch einheitliche gesetzliche Regelungen in allen Mitgliedsstaaten abgebaut. Die Industrie verpflichtet sich in der jeweiligen nationalen Zulassungsstelle [Deutschland: - Biologische Bundesanstalt (BBA)] detaillierte

Unterlagen über das PSM-Produkt sowie deren Wirkstoffe vorzulegen. PSM, denen die Zulassung nicht erteilt wurde, dürfen nicht auf den Markt gebracht werden.

In der DDR gab es seit 1953 das Gesetz zum Schutze der Pflanzen, in dem die Prüf- und Zulassungspflicht von PSM geregelt wurde. Eine Ergänzung erfolgte 1978 mit dem Paragraph 16 der Pflanzenschutzverordnung, welcher festlegt, dass PSM nur nach staatlicher Prüfung und Zulassung vertrieben und eingesetzt werden dürfen (Indikationszulassung). Für die Pflanzenschutzprüfung in der DDR war das Institut für Pflanzenschutzforschung (IPF) in Kleinmachnow zuständig. Die Zulassung erfolgte in der Regel unbefristet (BEITZ et al. 1991).

Des Weiteren erfolgten Festlegungen von Regeln hinsichtlich des Schutzes im Arbeitsalltag für exponierte PSM-Anwender (z. B. Pflanzenschutz-Anwendungs-Verordnung, Pflanzenschutzmittel-Verordnung, und die Pflanzenschutz-Sachkunde-Verordnung) (THÜRINGER LANDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT 1998).

Innerhalb der Berufskrankheiten-Verordnung (BKV) können verschlüsselt Erkrankungen, die durch Pestizide bedingt sind, mit den Nummern 1301 bis 1317 (Lösungsmittel, Pestizide, chemische Stoffe) als Berufskrankheiten anerkannt werden. Davon ausgehend, dass sich 1995 der Anteil von durch Pestizideinwirkungen bedingten Berufserkrankungen auf 1,6 % (JÜRGENS 1998) belief, ist ein präzises Befolgen der Anwendungsvorschriften für PSM unabdingbar.

Eine Analyse über den Zeitraum von 1982 bis 1990 in der BRD zeigte eine Anerkennung von 178 Berufskrankheiten. Der Hauptteil (110 Fälle) war durch Arsentrioxid bedingt, das im Weinbau verwendet wurde. Im selben Zeitraum zeigte sich auf dem Gebiet der ehemaligen DDR eine Anerkennung von Berufskrankheiten durch PSM in 118 Fällen (PETROVITCH et al. 1997). Hinweise über Folgeschäden durch den langjährigen Umgang mit PSM sind spärlich und wissenschaftlich nicht hinreichend belegt. 1981 erfolgte in der DDR die Einführung einer arbeitsmedizinischen Tauglichkeits- und Überwachungsuntersuchung für beruflich mit PSM exponierte Arbeiter. In der Folge kam es zu rückläufigen PSM-bedingten Berufskrankheiten. Unterschieden werden muss zwischen akuten und chronischen Intoxikationen sowie Hautkrankheiten, die durch PSM ausgelöst wurden und die eine ärztlich empfohlene Aufgabe der Arbeit zur Folge hatten. Bei durch Intoxikation bedingten Berufskrankheiten überwogen in der DDR Insektizide auf chlororganischer Basis (zum Teil DDT und Lindan). Thio- und Dithiocarbamate stellen die Hauptursache bei Berufskrankheiten, die Hauterkrankungen

bedingen (BEITZ et al. 1991). In Deutschland wird der Umgang des Versicherten mit Pflanzenschutzmitteln in einem Betrieb durch die jeweils gültigen Unfallverhütungsvorschriften (UVV) geregelt. Diese beziehen sich auf die Betreuung in sicherheitstechnischer und arbeitsmedizinischer Form bei Personen, die an Arbeitsplätzen mit einer besonderen Gesundheitsgefährdung tätig sind (UVV 1.2). Der Umgang mit Gefahrstoffen am Arbeitsplatz wird durch die UVV 4.5 geregelt. Die seit dem 26.08.1986 geltende Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) ist die Grundlage für die arbeitsmedizinische Voruntersuchung in der BRD.

Im Rahmen der Gefahrstoffverordnung ist der Anwendungsbereich/Zubereitung für die Schädlingsbekämpfungsmittel mit sehr giftigen, giftigen und gesundheitsschädlichen Stoffen geregelt (Anhang V; Nr. 6, Fassung 2000). Die sachkundige Person muss durch ein ärztliches Zeugnis die gesundheitliche Eignung für den Umgang mit Schädlingsbekämpfungsmitteln nachweisen. Von WITTIG und STRAUBE (1995) wurde eine Empfehlung für arbeitsmedizinische Vorsorgeuntersuchungen PSM-Exponierter erarbeitet. Für insgesamt 41 Pestizidwirkstoffe wurde ein MAK-Wert (maximale Arbeitsplatzkonzentration) festgelegt. BAT-Werte (biologische Arbeitsstofftoleranzwerte) gelten für Organophosphate (Parathion), Lindan und Carbamate (DFG 1998).

Ein zeitgemäßer, umweltschonender und selektiver Einsatz von Pestiziden wurde durch die Entwicklung von auf Anwendungsgebiete beschränkte Wirkstoffe ermöglicht. Herbizide dienen der Unkrautbekämpfung, Fungizide, Akarizide und Insektizide, werden in der Pilz-, Milben- und Insektenbekämpfung eingesetzt. Insektizide können über die Atemwege, den Verdauungstrakt oder nach Berührung über das Nervensystem wirksam werden. Systemische Insektizide werden über das Stoffwechselsystem der Pflanze transportiert und schädigen somit Insekten, die diese Pflanzen fressen. Zur Bekämpfung von Nagetieren (Ratten, Mäusen und Hamstern) werden Rodentizide und zur Vernichtung von Schnecken Molluskizide verwendet (STRAUBE 1996).

PSM-Wirkstoffe stammen aus verschiedenen chemischen Substanzklassen wie z. B.: Organophosphate, Carbamate, Dithiocarbamate, Pyrethroide, Harnstoffderivate, chlorierte Phenoxyalkansäuren, quartäre Ammoniumverbindungen, Triazine, Cumarinderivate, chlorierte organische Verbindungen, chlorierte Kohlenwasserstoffverbindungen und aromatische Nitroverbindungen (WOITOWITZ 1985).

Aktuell geht der Einsatz hin zu weniger toxischen und dadurch zu verträglicheren Produkten. Mittel mit Wirkstoffen, die als „giftig“ oder sogar als „sehr giftig“ entsprechend

ihrer LD₅₀ nach der GefStoffV bei Ratten eingestuft worden sind, werden zunehmend vom Markt verdrängt (KRÜGER, STRAUBE, 1996). Die LD₅₀ ist diejenige berechnete Menge (Dosis) eines Stoffes, die bei irgendeiner Applikationsart außer Inhalation zum Tode von 50 % einer signifikant hohen Population einer definierten Tierart führt (UMWELTBUNDESAMT 1986).

Hinsichtlich des ausgehenden Gefährdungspotentials der PSM erfolgte in beiden Teilen Deutschlands eine unterschiedliche Einteilung. In der DDR wurde die Regelung durch das Giftgesetz vom 31.05.1977 und in der BRD durch die GefStoffV geregelt. Die Einstufungskriterien hinsichtlich der Bienengefährlichkeit (Bg) sowie der Fischgiftigkeit in der DDR gleichen weitgehend denen in der BRD (BEITZ et al. 1991). Von den 1995 ca. 1000 zugelassenen PSM in der BRD werden 4 % als sehr giftig (T+), 3 % als giftig (T), 28 % als mindergiftig (Xn) und 18 % als reizend (Xi) deklariert. Ungefähr 50 % waren ohne Gefährdungsmerkmal aufgelistet (HINZ 1997).

Von der biologischen Bundesanstalt wurden 1997 insgesamt 997 Präparate und 264 Wirkstoffe zum Gebrauch in Deutschland zugelassen. Der Gesamtverbrauch von Wirkstoffen in Pflanzenschutzmitteln betrug 1997 in Deutschland 34.648 t. Dieser Wert entspricht nahezu dem des Jahres 1995 (34.531 t). In den Jahren 1995 bis 1997 belief sich in der BRD die Abgabe von PSM-Wirkstoffen auf landwirtschaftlichen Nutzflächen auf ungefähr 1,77 kg/ha (1987 3,04 kg/ha) (SCHMIDT 1999). 1989 betrug die jährliche Produktion 123.928 t, wovon 30.684 t ausgeliefert wurden. In der DDR wurden 1989 insgesamt 46.174 t produziert und 18.125 t ausgeliefert. Der Wirkstoffaufwand in der DDR betrug 1989 ca. 3,87 kg/ha (Obstanbau 19,51 kg/ha). Tendenziell wurden ab Mitte der 80er Jahre steigende Mengen an PSM in beiden Teilen Deutschlands der Landwirtschaft zur Verfügung gestellt. Im Oktober 1989 waren in der DDR insgesamt 438 PSM zugelassen. Die Anzahl der Wirkstoffe lag bei 252. Der Verbrauch an PSM in der DDR, betrug 1987 ca. 24.600 t (SCHWÄHN 1989). Von 1970 bis 1989 stieg die durch PSM behandelte Ertragsfläche um das 2,3-fache (BEITZ et al. 1991).

Herbizide stellen in Deutschland die größte Gruppe der zugelassenen Präparate dar (SPINTI 1996). 1997 nahmen die Herbizide den Hauptanteil mit 47,5 % im PSM-Verbrauch ein. In anderen Ländern ist eine ähnliche Tendenz in den Anwendungen erkennbar. So werden z. B. in Finnland 80 % der applizierten Pestizide zur Unkrautbekämpfung eingesetzt (KANGAS et al. 1995). Fungizide machten 1997 27,1 % vom Gesamtverbrauch aus. Weitere Produkte nahmen niedrigere Prozentränge ein (SCHMIDT 1999).

Untersuchungen in der DDR zeigten ein bevorzugtes Einsetzen von Insektiziden, Arakiziden, Fungiziden und Herbiziden (WITTIG, KRÜGER et al. 1993). In den Analysen von PSM-Mengen der DDR wurden zumeist Herbizide (1989/69 %) gefolgt von Fungiziden (1989/17 %) und Insektiziden (1989/4,8 %) (beinhalten hier auch Akarizide, Rodentizide und Begasungsmittel) eingesetzt (BEITZ et al. 1991).

Im Vergleich zu den Jahren vor 1995 ist eine quantitative Entwicklung einzelner Wirkstoffgruppen in dem Zeitraum von 1995 bis 1997 zu erkennen: Wirkstoffgruppen, deren Marktanteil kontinuierlich abnimmt (Triazine, insektizide phosphororganische Verbindungen, Carbamate und organische Chlorverbindungen). Wirkstoffgruppen, die sich nach einem starken Rückgang auf einen relativ stabilen Level eingeepegelt haben, sind herbizide Propionsäuren, fungizide Dicarboximide und Phenylamide. Wirkstoffe, deren Einsatz auf dem Markt permanent am Ansteigen begriffen ist, sind Harnstoffverbindungen einschließlich der Sulfonylharnstoffe, Anilide, sonstige organische Herbizide, sonstige organische Fungizide und inerte Gase. Getreide- und Kartoffelfungizide (Morpholine, Azole und Dithiocarbamate) schwanken in ihrem Marktanteil in Abhängigkeit der Witterungsverhältnisse und dem Auftreten von Schadorganismen (SCHMIDT 1999).

1.2 Toxikologie der untersuchten Stoffgruppen

Im folgenden Kapitel soll die Toxikologie der hauptsächlich untersuchten Stoffe (organische Phosphorsäureester, Carbamate, Dithiocarbamate und Pyrethroide) dargestellt werden.

Weltweit treten jährlich über 0,5 bis drei Million Pestizidvergiftungen (67,8 % in suizidaler Absicht) unterschiedlichster Intoxikationsgrade auf (WHO Technical Report Series No 513 1973, JEYARATNAM 1990). Unterschieden wird zwischen akuten, subakuten und chronischen Intoxikationen mit unspezifischen und für einzelne Wirkstoffgruppen spezifischen Symptomen (MOSES 1989). Akute Vergiftungen weisen meist unspezifische Symptome (Kopfschmerzen, Schweißausbruch, Erbrechen) auf.

Die orale Form der Intoxikation (86 %) nimmt den größten Stellenwert ein (inhalativ 13 % und dermal 1 %). Kranke Menschen und Kinder reagieren empfindlicher auf Schädlingsbekämpfungsmittel gegenüber Gesunden (REEVES 1982). Trotz steigender Produktion und Anwendung von PSM hat die Zahl der akuten Intoxikationen nicht zugenommen (GOEDICKE et al. 1990). Der Anteil der akuten Intoxikationen in den euro-

päischen Staaten liegt für die PSM zwischen 4 und 11 %, das bedeutet 4. bis 6. Stelle nach Kosmetika, Pflanzen und Haushaltschemikalien (GOEDICKE et al. 1985).

Die International Agency for Research on Cancer (IARC) führt Arsen und seine Verbindungen als einziges Pestizid auf, dass genügend Beweise für seine Karzinogenität (Lunge, Haut) hat (IARC 1991). Trotz dieses Wissens wird es weiterhin in verschiedenen Ländern als Insektizid eingesetzt (EDWARDS 1994). Neben malignen Geschwulsterkrankungen können Pestizide auch Hauterscheinungen wie Chlorakne (TAYLOR et al. 1977), Porphyria cutanea (SCHMIDT 1960) sowie neoplastische Hautläsionen (BOWRA et al. 1982) hervorrufen.

Organophosphate sind Ester, Amide oder Thiolderivate der Phosphor-, Phosphon-, Thiophosphor-, oder Thiophosphonsäuren, welche in der Landwirtschaft vorrangig als Insektizide oder Akarizide eingesetzt werden (PERKOW und PLOSS 1996). Die Wirkstoffe können oral, dermal oder inhalativ resorbiert werden. Der Abbau der Organophosphate im Körper geschieht durch oxidative (Cytochrom P 450 abhängige Monooxygenase) und hydrolytische Spaltung (Phosphorylphosphatasen, Carboxylasen und Amidasen). Die Ausscheidung von Organophosphaten ist biphasisch. Die Metabolisation der Wirkstoffe erfolgt sehr schnell im Organismus (GALLO und LAWRYNK 1991). Der größte Teil der aufgenommenen Wirkstoffe erscheint 24 bis 48 Stunden später metabolisiert im Harn, Faeces oder in der Exhalationsluft. Bedingt durch höhere Eliminationszeiten erfolgt sechs Tage darauf die Ausscheidung aus dem Fettgewebe (GOMBERTZ 1996).

Organophosphate inhibieren mittels Anlagerung die Acetylcholinesterase (AChE) irreversibel im Nervensystem. Dadurch ist der Abbau von Acetylcholin gestört. Ebenfalls erfolgt eine Inhibition durch Phosphorylierung an der "Neurotoxischen Esterase" (Neuropathy Target Esterase, "NTE"). Folge sind Strukturveränderungen im Enzym (AChE), welche zu einer direkten primären Schädigung des Axons führen (Neuropathie erzeugende Potenz). Vergiftungssymptome treten bei einer Hemmung von 50 % der in der Ausgangsstärke vorhandenen AChE auf. Sinkt der Wert unter 30 % der Ausgangskonzentration, führt das zu einer sehr schweren Vergiftung. Die Dauer der Enzymhemmung ist von der Wirkstoffstruktur und Alterung des Organophosphates abhängig. Die Normalisierung der Enzymaktivität ist je nach Lebersynthese innerhalb von vier Wochen im Serum erreicht. Vergiftungen mit Organophosphaten können Polyneuropathien bedingen (OPIDP organophosphate-induced delayd polyneuropathy [LOTTI

1992)]). Neurotoxische Spätschäden sind seit über 80 Jahren bekannt (LOHS 1984). Typische Symptome sind Lähmungen der Beine und Unterarme, Muskelschwund und eine langjährige Ataxie (HAYES et al. 1991, KAPLAN et al. 1993). Des Weiteren wurde eine Erhöhung der Vibrationsempfindlichkeitsschwelle an Händen und Füßen beobachtet (DURSBAN et al. 1993, McCONNEL et al. 1994). Es können bei Organophosphatvergiftungen psychische Symptome (z. B. Angst, Depressionen) und Beeinträchtigung kognitiver Fähigkeiten auftreten (MEARNS et al. 1994). Der Nachweis gelingt mit speziellen Tests wie den Halstead-Reitan-Test, WAIS, Peabody Individual Achievement Test und MMPI (SAVAGE et al. 1988).

Die Anreicherung von Acetylcholin (muskarinergen Synapsen) bedingt eine Störung der Herzerregungsleitung (negativ chrono- und inotrop) sowie eine Kontraktion der Bronchien und des Magen-Darm-Traktes. Die Tränen-, Speichel-, Bronchial- und Schweißdrüsensekretion ist verstärkt. DESCHAMPS et al. (1994) beobachteten nach Organophosphatgabe in einigen Fällen eine persistierende Asthmaerkrankung.

Anreicherung an nicotinergen Synapsen führt zu Faszikulationen und Fibrillationen der Skelettmuskulatur, Blutdruckanstieg sowie tonisch-klonischen Krämpfen. Posttoxisch kann ein leichtes hirnganisches Psychosyndrom (depressiv, ermüdbar und sinkende Gedächtnis- und Konzentrationsleistung) auftreten. Organophosphate können die fetale Mortalität steigern sowie zu einer verzögerten postnatalen Entwicklung führen. Die teratogene Potenz ist gering, ein erhöhtes mutagenes und kanzerogenes Potential für den Menschen besteht nicht (MARQUARDT und SCHÄFER 1994).

Carbamate (N-substituierte Ester der Carbamidsäure) werden seit den fünfziger Jahren in kristalliner Form als Insektizide, Fungizide und Herbizide eingesetzt. Sie werden oral (vollständige Resorption >90 %), dermal (leichte Resorption, HARTMAN 1995) und inhalativ resorbiert. Die Höhe der dermalen Aufnahme ist vom Wirkstoff abhängig (insbesondere hoch bei Insektiziden). Nach acht bis 17 Minuten sind 50 % der oral aufgenommenen Menge im Organismus nachweisbar (speziell Leber und Niere). Der Abbau findet in der Leber (Cytochrom P 450 abhängige Monooxygenase) statt, und endet nach drei bis vier Tagen durch fast vollständige Ausscheidung der Metaboliten. Eine Akkumulation ist nicht zu erwarten. Im Harn sind Glucuronide oder Sulfate nachweisbar.

Die Toxizität der Carbamate beruht auf der reversiblen Inhibition (HWZ 30 bis 40 Minuten) der AChE. Acetylcholin lagert sich an cholinergen Synapsen, motorischen Endplatten und dem Gehirn an, mit ähnlichen Folgen wie bei den Organophosphaten.

Carbamate, welche als Insektizide (Aldicarb, Methomyl) eingesetzt werden, weisen im Gegensatz zu Carbamaten die als Herbizide genutzt werden, eine höhere Toxizität gegenüber Warmblütern auf. Aldicarb zeigt eine deutliche akute Toxizität gegenüber dem Menschen. Die Gabe von 0,025, 0,05 und 0,1 mg Aldicarb/kg KG führte zu einem Abfall der AChE-Aktivität auf 53,3, 38,8 und 34,6 % des Ausgangswertes. Propoxur-Gabe (0,36 mg) führte nach zehn Minuten zu einem Abfall der Ausgangsaktivität auf 57 % sowie zu Übelkeit, Sehstörungen, Pulsbeschleunigung und eine Erhöhung des Blutdruckes. Der Ausgangswert der AChE-Aktivität wurde nach drei Stunden wieder erreicht (MARQUARDT und SCHÄFER 1994).

Carbamate weisen bei letal-toxischen Dosen geringe embryotoxische Effekte auf. Benomyl inhibiert in hohen Dosen Enzyme in den Testes sowie Ovarien, wodurch eine Motilitätsreduktion der Spermien, Hypospermatogenese und Oogenesehemmungen eintreten kann. Potente Mutagene sind D-Nitroso-Derivate der Carbamate z. B. von Aldicarb, Propoxur und Methomyl in mikrobiellen Systemen und menschlichen Hautzellen. Ein erhöhtes Karzinomrisiko besteht nicht (MARQUARDT und SCHÄFER 1994).

Dithiocarbamate (Ester und Salze der Dithiocarbamidsäure) werden seit den 30er Jahren als Fungizide eingesetzt. Sie können oral, dermal und inhalativ resorbiert werden und gelangen über den Blutweg rasch in die Leber (Ort der Metabolisierung), die Nieren, den Magen-Darm-Trakt und in das Gehirn. Bei der Metabolisation entstehen nebenbei Schwefelkohlenstoff, Dialkylamin, Sulfat und Formaldehyd (GESSNER und JAKUBOWISKI 1972). Alkylendisithiocarbamate sind schlecht oral und dermal resorbierbar und werden zu dem toxisch bedeutenden Ethylenthioharnstoff sowie Ethylenthioharnstoff, Ethylendiisothiocyanat, Schwefelkohlen-, Schwefelwasserstoff und CO₂ abgebaut (SEIDLER et al. 1970, ENGST und SCHNAAK 1970, JORDAN und NEAL 1979, AUTIO und PYYSALO 1983). Dithiocarbamat-Metaboliten werden über Faeces und Harn (24 bis 72 Std.) ausgeschieden sowie als Schwefelkohlenstoff, Dialkylamin und CO₂ über die Lunge abgeatmet.

Dithiocarbamate inhibieren Fe-, Zn-, Cu- und SH-Gruppen enthaltende Enzyme (z. B. Cytochrom-Oxidase, Glucose-6-Phosphat-Dehydrogenase, und Hexokinase). Es kommt zu Störungen der Katalaminsynthese (ZNS), des Glucosestoffwechsels und dem Fremdstoffmetabolismus. Dithiocarbamate bedingen in hohen oralen Dosen eine zentralnervöse Symptomatik (Kopfschmerz, Ataxie und Areflexie). Alkylendisithiocarbamate (Mancozeb, Metiram und Propineb) verursachen im Gegensatz zu den Dialkyl-

dithiocarbamaten (Acetal- und Alkoholdehydrogenaseinhibition) keine Alkoholintoleranz. Sie können jedoch zu einer Schilddrüsenhyperplasie (Thyroxinsynthesestörung) führen. An Haut und Schleimhäuten wirken Mancozeb, Metiram irritativ (leichte Erythembildung, toxisch bullöse Dermatitis) und sensibilisierend (allergisches Kontaktekzem). Kenntnisse über ein chronisches oder toxisches Schädigungspotenzial (Berufsexposition mit Dithiocarbamaten) liegen nicht vor.

Karzinogene Wirkungen sind im Tierexperiment nicht nachweisbar. Die tägliche Aufnahme von Ethylenthioharnstoffen durch Lebensmittel liegt 0,36 µg/kg Körpergewicht. Ethylenthioharnstoff-Exponierte weisen kein erhöhtes Karzinomrisiko auf (MARQUARDT und SCHÄFER 1994).

Pyrethroide (Ester der Chrysanthemumsäure, der Permethrinsäure und der α -(4-Chlorphenyl)-isovaleriansäure) werden als Insektizide (WORTHING und HANCE 1991) eingesetzt. Pyrethroide sind stark lipophil und photostabil, sie werden oral, dermal (Spezies abhängig) und inhalativ resorbiert (MARQUARDT und SCHÄFER 1994). Die dermale Resorptionsrate (z. B. Cypermethrin) beim Menschen ist gering. Die Ausscheidung radioaktiv markierter Wirkstoffe/Metaboliten liegt nach acht Stunden bei 0,5 %. Schwere Vergiftungen wurden bei beruflich Exponierten (Deltamethrin), nach intensivem Hautkontakt, bei zum Teil vorgeschädigter Haut und gleichzeitiger inhalativer Belastung beobachtet. Pyrethroide werden durch die Carboxyl-Esterase hydrolytisch und Cytochrom-P450 abhängige Monooxidase oxidativ gespalten (APPEL und GERICKE 1993). Die in Typ 2 Pyrethroiden enthaltenen α -Cyanogruppen werden zu Thiocyanat metabolisiert und in Haaren, Haut und Magen retiniert. Die Elimination erfolgt mittels Urin, Faeces sowie über die Lunge. Der größte Teil der Eliminations-HWZ liegt bei acht bis 55 Stunden (Plasma, Leber und Gehirn) sowie 20 Tagen im Fettgewebe (APPEL und MICHALAK 1994).

Typ 1-Pyrethroide (**ohne** α -Cyanogruppe) führen zu wiederholten Nervenimpulsen von kurzer Dauer und erhöhen damit die Aktivität in sensiblen Rezeptoren, sensorisch afferenten Nervenfasern sowie an den motorischen Endplatten. Typ 2-Pyrethroide (**mit** α -Cyanogruppe) verursachen eine lang anhaltende Folge von repetitiven Entladungen, wodurch eine Depolarisation der Nervenmembran mit folgender Depression von Nervenimpulsen besonders in sensorischen Nervenfasern entsteht (PERGER et al. 1994). Symptome sind Tremor (T-Syndrom), Choreoathetosen und Salivation. Pyrethroide bewirken im ZNS eine verstärkte Freisetzung von Neurotransmittern (Noradrenalin,

Acetylcholin, Dopamin). Orale Aufnahme führt innerhalb von zehn bis 60 min zu diffusen gastrointestinalen Symptomen (Übelkeit, Erbrechen und Durchfall) mit nachfolgender zentralnervöser Symptomatik. Dermaler Kontakt mit unverdünnten Präparaten kann bis zu 24 Stunden anhaltende Parästhesien der Haut (reversible lokale Reizungen sensibler Nervenendigungen) sowie Schleimhautreizungen (FROMME 1991) bewirken.

Messung der Pyrethroidkonzentration in der Luft, auf Haut-Pads und im Urin bei 3.113 Baumwollpflanzern ergaben, dass das Risiko der dermalen Kontamination am bedeutendsten ist (SHUYANG et al. 1991). 72 Stunden postexpositionell, traten bei 26,8 % (834 Pflanzern) negative Effekte einer Pyrethroidexposition Schwindel, Kopfschmerz, Ermüdung, abnorme Gesichtsempfindungen und Erbrechen auf. Die Entwicklung eines milden Erythems wurde bei Exposition mit Deltamethrin und Permethrin beobachtet (FLANNIGAN et al. 1985, KNOX et al. 1984, TRUCKER et al. 1983). Chronische Organschäden sind nicht nachweisbar. Ein subjektives Krankheitsgefühl war Untersuchungspunkt bei unterschiedlich stark exponierten Personengruppen (WEIGELT et al. 1995). Frauen aus hoch exponierten Gruppen gaben subjektiv stärkere Gesundheitsbeschwerden an als niedrig exponierte Frauen. Bei Männern wurden keine signifikanten Unterschiede festgestellt.

Pyrethroide zeigen weder immun-, reproduktions- und embryotoxische noch teratogene Wirkungen. Mutagenität und Kanzerogenität ist beim Menschen nicht eindeutig geklärt. Die allergene Potenz ist als gering zu betrachten (LISI 1992).

1.3 Externe Belastung und Arbeitsschutz

Zur Beurteilung der Expositionsbelastung müssen die Form der Pestizidapplikationen (Kalt- und Heißverneblung, Spritzen, Verdampfen und Stäube) sowie die individuell getragene Schutzausrüstung (Standardschutzanzug, Universal-Schutzhandschuhe und Atemschutzmaske) beachtet werden (KRÜGER 1991a, PERGER et al. 1991, GARTENBAU 1989, KRÜGER und BÖCKMANN 1995 und WITTIG und KRÜGER 1993). Um eine Minimierung der inhalativen Aufnahme zu erreichen, dienen Atemschutzmasken (Voll-, Halb- und Mundmaske sowie Gebläseatemschutzmaske) in den Betrieben. Es gibt keine Universalfilter. Diverse Atemschutzfilter (z. B. Partikelfilter P3, Gasfilter A, B&E und Kombinationsfilter) gewährleisten einen Schutz beim Einsatz mit verschiedenen Wirkstoffen. Oftmals wurden Filterkombinationen (Partikelfilter und Gasfilter) genutzt.

In der Literatur zeichnet sich die Tendenz ab, dass der Hauptteil der Belastung mit Pestiziden über den oralen, dermalen und inhalativen Weg erfolgt. Zum Teil basieren diese retrospektiven Studien auf subjektiven Einschätzungen Exponierter und Angehöriger, was eine objektive Verwertung der Daten erschwert (GARRY et al. 1994). Die Studien kommen in ihren Forschungsergebnissen häufig zu kontroversen Meinungen hinsichtlich der Morbidität und Mortalität pestizidexponierter Arbeiter (CLAVEL et al. 1996, FIGÀ-TALAMANCA et al. 1993).

In den USA wird seit über 20 Jahren routinemäßig zur Überwachung bei berufsbedingter Exposition mit Pestiziden die Handabwaschung sowie das Handschuhmonitoring durchgeführt. Hierbei soll die externe Exposition der Arbeiter abgeschätzt werden. Die Handexposition repräsentiert eine der Hauptfraktionen der totalen dermalen Belastung (POPENDORF et al. 1979; ZWEIG et al. 1983; WINTERLIN et al. 1984). In der Studie von FENSKE et al. (1989) wurde ein direkter Vergleich zwischen der Handabwaschung und dem Handschuhmonitoring durchgeführt, da es hinsichtlich der ermittelten Konzentrationen in früheren Studien zu Ungenauigkeiten gekommen war. Es gibt keine Standardhandschuhe. Sowohl Nylon- als auch Baumwollhandschuhe mit unterschiedlichen Massen und Dichte wurden in früheren Studien verwendet. Ein Vergleich ist somit nicht möglich, da hieraus unterschiedliche Penetrationseigenschaften mit sekundär falscher Exposition resultieren (DeJONGE und EASTER 1987). Da die Absorptionfähigkeit der Handschuhe gegenüber der Haut ein zum Teil Vielfaches beträgt, kam es oft zu Überschätzungen der Expositionen (DAVIS et al. 1980). Im Gegensatz dazu kam es bei der Handabwaschung zur Unterschätzung der Exposition, da es wegen der erfolgten Retention von Pestiziden in Hautfalten zu falsch geringen Werten kam.

In Fenskes Studie wurde mittels Randomisierung nur eine Hand der Arbeiter mit einem Handschuh ausgestattet (100 % Baumwolle). Die andere Hand blieb frei. Nach einer Studie von ZWEIG et al. (1983) bevorzugen Arbeiter unter der Ernte keine spezielle Hand. Die Arbeiter wurden nach unterschiedlichen Zeitintervallen (0,5 bis 3,0 h) zur Messung vom Feld genommen. Die Handschuhe wurden in einem Glas und anschließend im Kühlschrank zur weiteren Analyse aufbewahrt sowie beide Hände gewaschen (Iso-Propanol). In den Ergebnissen stellte Fenske fest, dass das Handschuhmonitoring gegenüber der Handabwaschung eine höhere Exposition aufweist. In seinen allgemeinen Schlussfolgerungen führt Fenske an, dass zahlreiche limitierende Faktoren für Messungen der Handbelastung während der Erntezeit existieren. Er fordert

Standardhandschuhe zum besseren Vergleich und Kontrolle der verschiedenen Einflussfaktoren. Des Weiteren sollte ein Standardsolvent zur Analyse genutzt werden. In einer Studie aus den Niederlanden erfolgte die Messung auf 18 Farmen (Gewächshäuser). Es wurde die dermale Belastung der Hände und Unterarme während des Schneidens der Nelken und dem anschließenden Bündeln bestimmt. Die Arbeiter trugen lange Baumwollhandschuhe, welche mehrmals während der Exposition gewechselt und analysiert wurden. Die Handschuhe wurden maximal eine Stunde getragen, danach wurden sie gegen ein neues Paar ausgetauscht. Der Mittelwert der dermalen Belastung der Arbeiter beim Schneiden lag um das 1,38-fache höher als bei den Arbeitern, welche die Nelken im Anschluss bündelten. Es erfolgten Messungen der Luftkonzentrationen, Vergleiche zwischen Nebeln und Sprühen, Messungen in der Re-entry-Problematik. Resümierend besteht ein Gesundheitsrisiko nach der Applikation von hohen Dosen giftiger und mit guter Penetrationseigenschaft versehener PSM (DERK et al. 1992).

Für Deutschland lassen sich keine allgemein gültigen Belastungssituationen von beruflich Exponierten definieren. Dieses liegt zum einen am Fehlen von repräsentativen Langzeitstudien und zum anderen an den herrschenden Betriebsstrukturen. In den alten Bundesländern existiert vornehmlich die Struktur des Familienbetriebes (ohne angestellte Arbeitnehmer), die gegenüber der Agrar-GmbH (neue Bundesländer) nicht arbeitsmedizinisch erfasst werden können. Zu differenzieren gilt es auch zwischen Landwirten (gelegentlicher Umgang mit Pestiziden) und professionellen PSM-Arbeitern und/oder Schädlingsbekämpfern (täglicher Umgang).

Es erfolgten einzelne Studien zur Ermittlung der Belastung des Arbeitsplatzes beim Ausbringen von Pflanzenschutzmitteln durch Spritzen und Sprühen und zur inhalativen und dermalen Anwenderexposition (BATEL 1982 und 1984). Da hinsichtlich der Exposition bei der Pestizidausbringung nur unsichere Risikoabschätzungen bekannt gewesen waren, erfolgte 1982 die Studie von BATEL. Es wurden Messungen der Arbeitsplatzbelastung in Abhängigkeit verschiedener Parameter (Gerätedesign, Umweltbedingungen) durchgeführt. Ein Anwenderrisiko sieht BATEL nur in Sonderfällen (Spritzbalkenhöhe). Limitierend kommt hinzu, dass die ermittelten Konzentrationen und Prognosen nur für die Emission (Ausbringung) gelten. Tätigkeiten im Vor- und Nachfeld der Applikation sind nicht mit einbezogen worden. Des Weiteren erfolgten keine Messungen zur Langzeitbelastung.

Im Gewächshaus führten WAGNER und HERMES (1987) Bestimmungen zur dermalen und inhalativen Belastung sowie dem Biomonitoring durch. Die Messungen wurden durch personengebundene Probenahmen mit Hilfe tragbarer Eigenbaugeräte mit regelbaren Ansaugleistungen sowie dazu befindlichen Frittenabsorbieren oder Plastfilterköpfen zur Bestimmung der Arbeitsplatzkonzentration durchgeführt. Zur Quantifizierung der dermalen Exposition kam die Pad-Methode (Baumwollflicken) auf und unter der Arbeitskleidung an definierten Körperstellen zum Einsatz. An besonders exponierten Körperflächen (Hände, Unterarme) erfolgte eine direkte Abwaschung mit Ethanol. Die Auswertung, bei der Überschreitungen der MAK-Werte beobachtet werden konnten, erfolgte geordnet nach appliziertem Wirkstoff bei sechs bis 15 Exponierten.

GOEDICKE et al. beschäftigte sich in seiner Studie von 1990 mit der Bestimmung der zulässigen dermalen Expositionsdosis und Sicherheitswerten für Pflanzenschutzmittelrückstände als arbeitshygienische Normative für die Bewertung der Exposition. Des Weiteren erfolgten Untersuchungen hinsichtlich arbeitshygienischer Probleme beim Einsatz von Pflanzenschutzmitteln und Möglichkeiten der Expositionsnormierung (GOEDICKE 1984).

Direkte Studien über einen längeren Zeitraum an einer größeren Gruppe PSM-exponierter Arbeiter in Deutschland finden sich in der Literatur selten. Aussagen über eine eventuelle Schädigung bei chronischem Einsatz sind zurzeit nicht möglich. In Anbetracht der eventuellen Komponente der Langzeitschädigung bzw. der chronischen Erkrankung PSM-Exponierter erfolgt im Rahmen der Studie eine weitere Untersuchung. Die permanente technische Weiterentwicklung auf dem Gebiet der PSM sowie das sich verändernde Anwendungsprofil erfordern die wissenschaftliche Bearbeitung um einen effektiven Schutz des Arbeiters in der Prävention berufsbedingter PSM-Erkrankungen zu garantieren.

2 Zielstellungen

PSM können durch spezielle wirkstoffspezifische chemische und physikalische Eigenschaften schädigende Wirkungen am menschlichen Organismus hervorrufen (z. B. Polyneuropathien, irritative Haut- und Atemwegerscheinungen). Der Grad der Schädigung ist abhängig von Faktoren wie Expositionsdauer, Körperabsorption, Verteilung, Eliminierung und Metabolisierung im Organismus. Zurzeit bestehen nur ungenügende Informationen über den Einsatz und die Langzeitexposition gegenüber PSM in der Landwirtschaft, und über die sich eventuell daraus entwickelnden Gesundheitsrisiken.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die individuelle PSM-Exposition mittels Dokumentation (Spritztagebücher, betriebliche Aufzeichnungen) und messanalytische Erfassung der externen (dermal, inhalativ) und internen Belastung (Urinbiomonitoring) zu erfassen. Die Durchführung der Studie erfolgte innerhalb eines Verbundprojektes über den Zeitraum von drei Jahren (1995 bis 1997).

Dieses Verbundprojekt wurde von drei Arbeitsmedizinischen Instituten der Universitäten Greifswald, Erlangen-Nürnberg und Jena durchgeführt. Die Entwicklung und Anwendung analytischer Methoden zur Bestimmung der internen Belastung von PSM und deren Metaboliten in den Körperflüssigkeiten (Urin- und Blutentnahmen) beruflich Exponierter wurde von den Kollegen in Erlangen-Nürnberg realisiert (Teilprojekt A). Die Untersuchungen zur externen Belastung (dermal, inhalativ) erfolgten bei langjährig exponierten Arbeitnehmern im Freiland und Gewächshaus („Teilprojekt B“ Arbeitsgruppe Greifswald und „Teilprojekt C“ Arbeitsgruppe Jena). In der Jenenser Arbeitsgruppe standen Fragen zur Erhebung der individuellen Exposition, Verlaufskontrollen, Arbeitsschutz und Empfehlungen für die Praxis im Vordergrund. Weitere Untersuchungsziel waren die Erfassung des Körperschutzes und die möglichen Korrelationen zur internen Belastung in Zusammenarbeit mit der Erlanger Arbeitsgruppe.

- Erfassung der Einsatzmengen und Art der in Erfurter Gartenbaubetrieben im Freiland (Obstbau) und Gewächshaus eingesetzten Pflanzenschutzmittel unter Berücksichtigung der individuellen Exposition.
- Auswertung und individuelle Verlaufskontrolle von Wirkstoffkonzentrationen in der Raumluft in den Gewächshäusern und Traktorenkabinen. Bestimmung der dermalen Exposition verschiedener Körperregionen bei Pflege- und Erntearbeiten.
- Vergleich der ermittelten Konzentrationen mit den arbeitsschutztechnisch definierten Grenzwerten und Normen (MAK-Wert, BAT-Wert, NOEL). Ableitung arbeitshygienischer, arbeitsmedizinischer und arbeitsschutztechnischer Empfehlungen zur Verbesserung der Prävention und des Schutzes der Arbeitnehmer.
- Individuelle Bestandsaufnahme der aktuell genutzten Präventionsmaßnahmen im Arbeitsschutz und deren Effizienz für den Arbeitnehmer.
- Ermittlung der externen und inhalativen Exposition der verwendeten Präparate unter besonderer Berücksichtigung der jeweiligen Expositionsumstände (Klima, Arbeitsschwere, Schutzmaßnahmen).

3 Material und Methoden

3.1 Charakterisierung der Studie und Auswahl der Teilnehmer

Im Rahmen einer Follow-up-Studie wurden von 1995 bis 1997 insgesamt 36 (35 Männer, 1 Frau) PSM-exponierte Arbeitnehmer einbezogen. Die Untersuchungen wurden in acht Obstbaubetrieben (Freiland, 35 Probanden) und einem Gemüse- und Zierpflanzenbetrieb (Gewächshaus, ein Proband) im Raum Thüringen durchgeführt. Bei den Arbeitnehmern handelt es sich meist um langjährige PSM-exponierte Personen mit unterschiedlichen Qualifizierungen (z. B. Teilfacharbeiter, Facharbeiter und Pflanzenschutzagronom). Sie sind während ihrer Arbeitszeit mit dem Anmischen, Ausbringen, Abwiegen und der Ausgabe von PSM beschäftigt.

Tab. 3.1 Anthropometrische Daten der Probanden in Obstbetrieben

	Anzahl	Minimum	Maximum	Mittelwert	St.abw.
Alter (Jahre)	35	17	58	32,8	7,9
Gewicht (kg)	35	60	103	79,7	11,7
Größe (m)	35	1,60	1,91	1,74	7,47
Expositionszeit (Jahre)	35	1	30	8,6	6,89

Die Gruppe der im Beobachtungszeitraum exponierten Arbeiter im Obstbau unterscheiden sich hinsichtlich des Merkmals Alter und Expositionszeit (Tabelle 3.1). Bei Studienbeginn waren die Teilnehmer im Mittel 32 Jahre alt und bereits seit ca. 8,6 Jahren mit PSM exponiert. Somit war ein Großteil der Probanden bereits zu DDR-Zeiten beschäftigt und exponiert.

Tab. 3.2 Anzahl der Messungen zur Bestimmung der externen und inhalativen Belastung im Obstbau und Gewächshaus

	1995		1996		1997	
	Externe Belastung	Inhalative Belastung	Externe Belastung	Inhalative Belastung	Externe Belastung	Inhalative Belastung
Obstbau	55	-	45	47	42	26
Gewächshaus	13	-	17	33	1	33

Während der Spritzsaison 1995, 1996 und 1997 erfolgte in den ausgewählten Betrieben die Messung der externen Belastung bei 35 Probanden (34 Männer, 1 Frau). Für die externe Belastungsmessung standen in den Obstbetrieben 34 Probanden (33 Männer, 1 Frau) und in den Gewächshäusern ein Mann zur Verfügung. Messungen zur Bestimmung der inhalativen Belastung fanden ab dem zweiten Studienjahr (1996) an 26 Probanden auf den Obstplantagen statt (Tab. 3.2).

3.1.1 Charakterisierung der Exposition

Die Aufnahme und Kontamination des Arbeiters durch Pestizide kann über zwei externe Wege erfolgen. Zum einen gilt es hier die **inhalative** Exposition zu benennen, welche mittels personengebundener Luftprobenahme (Traktorenkabine, Gewächshaus) quantifiziert werden konnte. Die zweite Form ist die **dermale** Exposition, die durch die Pad-Technik und Körperabwaschung (frei exponierte Stellen Gesicht/Hände) ermittelt wurde. Zur genaueren Quantifizierung sollten während der Studie von den Teilnehmern Spritztagebücher geführt werden, was in der Praxis aber nur selten erfolgte. Diese hätten zusätzlich zu den Ergebnissen der Analysen die indirekte Exposition widerspiegelt. Perspektivisch war es angedacht, die Spritztagebücher auch nach Beendigung der Studie in den festen Arbeitsalltag der Exponierten zu übernehmen, was eine fortwährende Kontrolle hinsichtlich arbeitsmedizinischer Gesichtspunkte ermöglicht hätte.

Je nach Einsatzort der Arbeit ist ein Kontakt mit unverdünnten oder verdünnten PSM denkbar. Im Tagesablauf auf einer Obstplantage bietet sich eine Vielzahl von Situationen, bei denen eine Exposition (Kontaktaufnahme) mit Pflanzenschutzmitteln auftreten kann (Tabelle 3.3).

Tab. 3.3 Kontaktmöglichkeiten mit PSM im Obstbau

Arbeitsschritte	Exposition
„Tagesration“ aus dem Lager entnehmen, zum Mischplatz transportieren, im Mischplatz zwischenlagern	dermal, Hand, Gesicht, inhalativ
Öffnen der Großpackung, Entnahme der „Spritzration“ für das jeweilige Spritzvolumen (ca. 2000 Liter)	dermal, Hand, inhalativ
Öffnen der Originalverpackung	Hand
Einfüllen des Inhaltes in die Spritze, Ausklopfen, Ausspülen, Verrühren, Mischen der Mittel	dermal, Hand, Gesicht, inhalativ
Leere Verpackung ins Lager bringen	dermal, Hand, Gesicht
Spritzen: Ausbringen der PSM auf das Feld	dermal, Gesicht, inhalativ

Arbeitsschritte	Exposition
Eventuell wechseln und neue Einstellung der Düsen bei verschiedener Kronenhöhe der Bäume	dermal, Hand
Reinigung von Düsen und Gebläse	dermal, Hand
Wartung bei Funktionsstörungen	dermal, Hand
Ende der Spritztätigkeit: Reinigen von Traktoren und Spritze	dermal, Hand, Gesicht
Rüstarbeiten auf dem Hof zu Beginn und Ende der Spritzsaison	dermal, inhalativ
Periodischer Düsenwechsel während der Spritzzeit und Prüfung der Durchlaufmenge	keine Exposition

Die Expositionszeit während der Arbeit ist ein Wert, der für jeden der teilnehmenden Probanden individuell ermittelt wurde. Sie entspricht der Zeitdauer an einem Tag, an dem der Proband unmittelbar mit dem Wirkstoff (z. B. Anmischen und Ansetzen der Wirkstoffbrühe oder Applizieren und Verspritzen des Gemisches auf dem Feld) ausgesetzt war. Die Expositonszeit steht in Abhängigkeit zur Tätigkeitsausübung und dem Umfang sowie der Anzahl erfolgter Anwendungen. Die Applikationsanzahl steht im direktem Verhältnis zu den herrschenden Witterungsbedingungen und dem sich sekundär daraus resultierenden Schweregrad des Schädlingsbefalles in den Kulturen. Es wurde versucht, sämtliche Wirkstoffkontakte mittels der Spritztagebücher zu berücksichtigen und zu registrieren, die während der Messtage in der Studie stattfanden. Der Kontakt der Beschäftigten mit Pestiziden lässt sich in zwei große Schwerpunktbereiche untergliedern. Zum einen sind es die Arbeiter auf dem Mischplatz. Sie sind zuständig für das Anmischen der Spritzbrühe sowie die Beschickung der vorgesehenen Arbeitsgeräte mit dem angefertigten Gemisch. Zum anderen sind es die Traktoristen, welche die zumeist verdünnten Wirkstoffe (Spritzbrühe) durch Spritzapplikation auf der Obstplantage verteilen.

Die Exposition mit PSM ist im Obstbau saisonal bedingt. Zudem wird die Höhe des Expositionsgrades durch äußere Faktoren, wie Klima und Temperatur, maßgeblich mit beeinflusst. Jährlich schwankende klimatische Einflüsse verlangen ein jeweils neu individuell erarbeitetes Pflanzenschutzprogramm.

3.1.2 Tätigkeitsspektrum

Für das Tätigkeitsspektrum auf den Obstplantagen wurden zur besseren Darstellung vier verschiedene Wirkungsbereiche unterschieden: **Anmischer auf einer Mischstation**. Diese Arbeiter stellen für bis zu acht Traktoristen die tägliche Spritzration zusammen.

Sie entnehmen hierfür aus dem Lager die „Tagesration“ (PSM) und transportieren diese zum Mischplatz. Hier werden die Großpackungen geöffnet und unverdünnte Pestizide (konzentriert) für das jeweilig benötigte Spritzvolumen („Spritzration“) entnommen. Im nächsten Schritt wird diese Ration entsprechend der Verwendung gemischt, eventuell verdünnt und in die Spritzen gefüllt. Anschließend wird die Verpackung zurück ins Lager gebracht. Durch die unmittelbare Arbeit mit den Originalverpackungen vom Hersteller/Werk sowie den unverdünnten Konzentrationen haben diese Arbeiter einen direkten Kontakt mit dem PSM. **Traktoristen ohne Anmischen** sind für das Ausbringen (Spritzen) der gefertigten Spritzbrühe auf das Feld zuständig. Auf der Plantage kommt es zum situativ bedingten Wechseln und Neueinstellen der Düsen bei verschiedenen Kronenhöhen der bearbeiteten Kulturen. Nach Beendigung der Spritztätigkeit werden die Traktoren, Düsen, Gebläse und Spritzen gereinigt. Während der Ausbringung auf der Plantage haben die Probanden zumeist einen indirekten Kontakt mit dem PSM durch die Luft. Direkter Kontakt ist bei der Neueinstellung sowie Reinigung der Gerätschaften denkbar. **Traktoristen mit Anmischen** übernehmen noch zusätzlich die Tätigkeit der Zubereitung der zu applizierenden Spritzbrühe auf den Mischplätzen. **Kontrolleure und Pflanzenverantwortliche** sind mit der Koordination des Wirkstoffeinsatzes in den Kulturen beauftragt sowie mit der Überwachung der Handhabung des Pflanzenschutzes. Ein direkter und indirekter Kontakt mit Pestiziden ist auch hier nicht auszuschließen.

Im Gewächshaus werden keine expliziten Tätigkeitsunterschiede definiert. Anmischen und Ausbringen der Wirkstoffbrühe werden von ein und derselben Person getätigt. Ein direkter und indirekter Kontakt mit PSM ist anzunehmen.

3.1.3 Applikation

Für die Applikation der PSM wurden in den Betrieben des Obstbaus Gebläsesprüngeräte eingesetzt. Die Maschinen arbeiten nach dem Prinzip des Gebläseluftstroms, welcher den Tropfentransport in den Kronenbereich garantieren soll. Beim Spritzen wird die Spritzflüssigkeit hydraulisch zerstäubt durch Überdruck mittels Flachstrahl (1 bis 5 bar). Die mittlere Tropfengröße liegt zwischen 150 und 500 µm, womit sie nicht atembar sind. Die Tropfen sind relativ klein gehalten und mit einem Trägerluftstrom kombiniert, hierdurch kommt es zu einer Optimierung der Benetzung von Ertragspflanzen sowie der Verringerung des Wasserverbrauches (HEITFUß 1987, HARMUTH 1990). Als Trägerstoff wird hier Wasser eingesetzt. Der Wirkstoff wird durch diesen Träger-

luftstrom seitlich und nach oben in die Obstkulturen transportiert. Die Höhe des Arbeitsplatzes in der Traktorenkabine entspricht der der besprühten Obstkulturen, was eine indirekte Wirkstoffbelastung über die Luft zur Folge hat (BATEL 1982). Die sich ständig verändernden Baumgeometrien (Höhe und Breite des Kronenbereiches) der zu bearbeitenden Behandlungsfläche verlangen von dem Applikator ein selbstständiges Entscheiden, wann und wie eine funktionsgerechte Einstellung an der Maschine vorzunehmen ist. Insbesondere muss hier an die individuelle Feinabstimmung der Düsen gedacht werden, um einen optimalen Trägerluftstrom in den Kronenbereich der Kulturen zu garantieren.

Auf ungefähr einem Viertel der zu behandelnden Anbaufläche stehen Bäume, die einer individuellen Einstellung der Spritzdüsen bedürfen. Dieser Fakt lässt sich daran erklären, dass jährlich rund acht Prozent eines Obstbetriebes neu angelegt werden (KOCH 1997). In den Obstplantagen ist man mit Kronenhöhen bis zu 5 m konfrontiert. Die PSM-Ausbringung wird von einem Traktor bewerkstelligt, der ein Gebläsesprühgerät mit einem Fassungsvermögen von 200 bis 2.000 Liter hinter sich herzieht. Auch in der Studie von LONSWAY et al. (1997) erfolgte die Pestizidapplikation mittels Traktor und einem Gebläsesprühgerät mit 568 Liter Fassungsvermögen. Je nach Tätigkeitsklassifizierung erfolgte die Zubereitung der Spritzbrühe durch den Traktoristen selbst oder sie wurde ihm angefertigt. Während der Spritzapplikation saß der Arbeiter in der Fahrerkabine des Traktors. Eventuell anfallende Einstellungsveränderungen im Düsenbereich wurden von ihm eigenhändig vorgenommen. In der Studie wurden von einem Applikator drei bis acht Spritzfüllungen auf der Plantage verteilt. Im Durchschnitt werden pro Hektar zwischen 300 und 1000 Liter Spritzflüssigkeit benötigt. Ein Applikator kann pro Tag bis zu 14 Hektar behandeln.

Betrachtet man bei den einzelnen Arbeitsschritten die Zeit, bei denen eine Exposition mit PSM auftreten kann, so nimmt der Spritzvorgang auf den Plantagen den größten Prozentanteil ein. Zahlreiche weitere Faktoren beeinflussen die Expositionskonzentrationen, so:

- die Fahrtgeschwindigkeit (zwischen drei und acht km/h),
- der Volumenstrom aller geöffneten Düsen,
- die Arbeitsbreite auf welche die Spritzbrühe trifft,
- die Wassermenge, die auf die jeweilige Behandlungsfläche ausgebracht werden soll (KOCH 1997).
- Abdrift des Spritznebels (inhalative Belastung)

In den Gewächshäusern findet ein saisonal unabhängiger Anbau statt. Äußere Faktoren, wie Klima und Temperatur haben hier keine Bedeutung, da sich die Nutzpflanzen unter einer verglasten Anbaufläche befinden. PSM werden hier ebenso in verschiedener Form und Menge angewandt, da sich unter optimalen Anbaubedingungen für die Kulturen auch deren Schädlinge besser entwickeln können. Ein Problem im Gewächshaus ist die relativ große Spannbreite der Anwendungsverhältnisse für PSM, sodass der Arbeiter selbst zum Teil aus der eigenen Erfahrung über die Dosierung entscheiden muss. Ursächlich dafür ist die Vielfalt der Gewächshauskonstruktionen und der Kulturführung (Pflanzen auf Tischen, Boden oder hängend). Des Weiteren gilt es, applikationstechnische Besonderheiten in Warm-, Kalt- und Folienhäusern zu erkennen und zu beachten. Übliche Gebrauchsanweisungen geben die Dosiervorgabe in Form einer Anwendungskonzentration (% oder g/100 l Spritzflüssigkeit) an.

Zur Applikation im Gewächshaus kommen bevorzugt Verfahren des Spritzens, Sprühens und Nebelns zum Einsatz. Standardverfahren im Gewächshaus ist heute das Prinzip des „Tropfnass-Spritzens“, wodurch eine intensive Behandlung der Pflanzen möglich ist. Im Gewächshaus werden beim Spritzen handgeführte Geräte genutzt, welche kostengünstig sowie universell einsetzbar sind. Die mittlere Tropfengröße liegt zwischen 100 und 500 μm und wird hydraulisch erzeugt. Der Wasseraufwand bei diesem Verfahren liegt etwa zwischen 100 und 4.000 l/ha, was beim „Tropfnass“-Spritzen zu hohen Abtropfverlusten sowie Phytotoxis führt (SCHMIDT et al. 1997). DERK et al. (1992) stellten fest, dass die dermale Belastung während der Spritzapplikation sowie bei Re-entry Arbeiten im Gewächshaus 35 h nach Spritzapplikation signifikant höher ist als beim Nebeln.

Beim Verfahren des Nebelns wird zwischen Kalt- und Heißnebeln unterschieden. Der Tropfentransport beim Nebeln ist gleich dem Sprühen in den Obstplantagen mit einem Trägerluftstrom kombiniert. Das Spektrum der Tropfengröße liegt zwischen 50 und 150 μm (HEITFUß 1987, HARMUTH 1990). Beim Nebeln wird gegenüber dem Sprühen, mit einer stark verminderten Aufwandmenge gearbeitet von 5 bis 50 l/ha. Die mittlere Tropfengröße (<50 μm) ist atembar und wird vorwiegend thermisch, pneumatisch oder durch Ultraschall erzeugt (BATEL 1982, HINZ 1997). In Anbetracht der kleinen Tropfengröße (<50 μm) steigt die Gefahr der Abdrift durch Wind. Deshalb wird dieses Verfahren vorrangig in geschlossenen Räumen angewendet (SCHMIDT et al. 1997).

Kaltnebelgeräte sind im eigentlichen Sinne keine Nebelgeräte, da sie lediglich schwebefähige Tropfen durch hydraulische Zerstäubung in Zweistoffdüsen erzeugen. Diese

Tropfen werden nachfolgend durch den Luftstrom eines Zusatzventilators in den Raum appliziert. Kaltnebelgeräte können vollautomatisch stationär (fest installierte Druckluftleitung im Gewächshaus) betrieben werden. Beim Einsatz des Verfahrens wird das Gewächshaus verlassen (geringe Anwenderexposition) und ein außenstehender Kompressor eingeschaltet.

Heißnebelgeräte stehen im Eingangsbereich des Gewächshauses. Mit Hilfe eines Heißluftstrahls wird das PSM in das Gewächshaus getragen. Der Einsatz erfolgt nach 18:00 Uhr (geringe Anwenderbelastung) mit anschließender Lüftung am folgenden Tag. Problempunkte in der Anwendung des Nebelns sind die Benetzung und Durchdringung der Blattunterseite sowie der geringe Bedeckungsgrad der Zielfläche auf Grund des geringen Wasseraufwandes. Hierdurch wird die Wirksamkeit der Kontaktmittel stark eingeschränkt. Des Weiteren sind zurzeit praktisch alle zugelassenen PSM nicht im Nebelverfahren geprüft. Der Vorteil der Spritz- und Sprühverfahren liegt in der besseren Benetzung, Haftfähigkeit und Verteilung auf den Pflanzen und somit einer geringeren Beeinträchtigung durch Witterungseinflüsse. Pflanzen nehmen auch die systemischen Wirkstoffe aus der flüssigen Formulierung schneller auf (HEITFUß 1987).

Zurzeit sind ca. 30 % der eingesetzten PSM hochtoxisch und bedürfen einer speziellen Lagerung, Vertrieb und Anwendung sowie Kennzeichnung durch Gefahrensymbole und Kennbuchstaben. Um akute oder chronische Gesundheitsrisiken zu vermeiden, muss zum persönlichen Schutz des Applizierers ein strenger Anwenderschutz betrieben werden. So zählt neben dem Vermeiden von unnötigem Kontakt mit PSM, insbesondere der Gebrauch von sachgerechter Schutzausrüstung beim unmittelbaren Umgang mit unverdünnten Mitteln zur elementaren Schutzprophylaxe.

Die Schutzausrüstung stellte in der Studie einen wesentlichen Einflussfaktor dar. Je nach zugeordnetem Arbeitsbereich wurde für den effektiven Schadstoffschutz eine spezielle Kleidung angeboten. In den Betrieben standen den Angestellten Schutzanzüge (Standardschutzanzug), festes Schuhwerk (Gummistiefel), Gummischürzen, abschließende Schutzbrillen, Kopfbedeckungen (fester Stoff mit breiter Krempe), Atemschutz und Arbeitshandschuhe (Universal-Schutzhandschuhe) zur Verfügung. Die Schutzkleidung sollte über einer normalen vollständigen Kleidung getragen werden, staub- und flüssigkeitsundurchlässig sowie atmungsaktiv sein. Einteiler (Overall) sind speziell für das Gewächshaus konzipiert. Die Zweiteiler (Latzhose und Anorak) hingegen sind für Freiland/Plantagen prädisponiert.

3.2 Externe Belastung

3.2.1 Bestimmung der dermalen Belastung (Pad-Methode)

Ziel der Überlegung war es, für jeden an der Studie teilnehmenden Arbeiter, die jeweils individuelle externe und interne Belastung zu ermitteln.

Beim Ausbringen von PSM wurde die dermale (externe) Belastung mit der Pad-Methode (FIELD SURVEYS 1982) untersucht. Vor Arbeitsbeginn wurden die Pads an verschiedenen Stellen der Körperoberfläche angebracht (Abbildung 3.1, aus ANGERER et al. 1999).

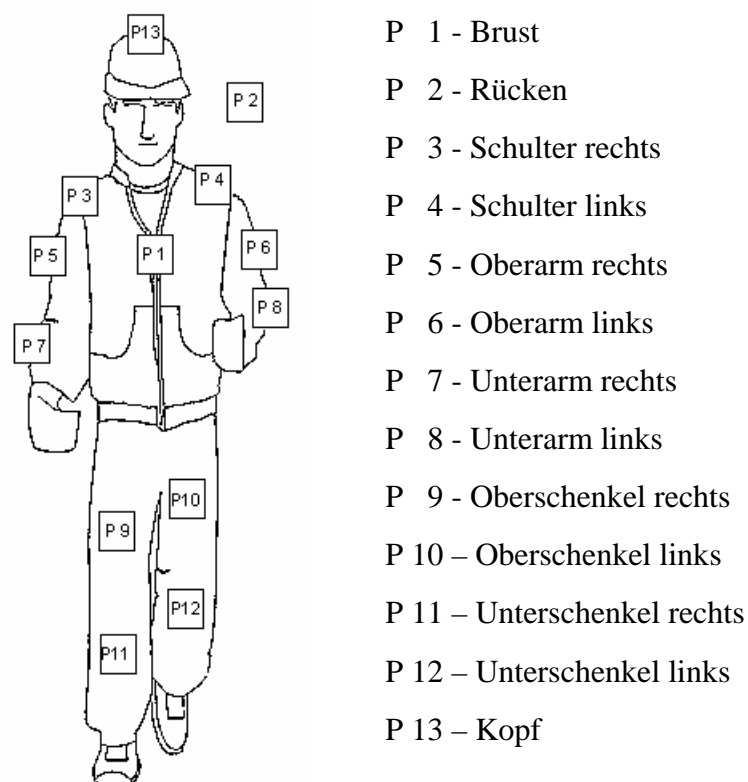


Abb. 3.1 Positionierung der Pads

Nach derselben Methode wurde die dermale Belastung in den Studien von WAGNER und HERMES (1987), INKMANN-KOCH (1989) sowie GENSKE et al. (1989) bestimmt. Dabei wurden jedem Arbeiter vor Beginn der PSM-Ausbringung kleine in der Größe von fünf mal fünf cm messende Baumwollläppchen (INKMANN-KOCH 30 cm²) platziert. LONSWAY et al. (1997) nutzten in ihrer Studie die Pad-Methode nach BYERS et al. 1992. Die bei der von uns verwendeten Pad-Methode platzierten Pads wurden während der Arbeit vom Teilnehmer am jeweiligen Standort getragen. Zur exakten Bestimmung der dermalen Exposition wurden Pads auf der Arbeitskleidung (äußere Pads) und unter der

Arbeitskleidung (innere Pads) angebracht. Unter der Schutzkleidung erfolgte die Platzierung der Pads rechtsseitig, alternierend dazu wurden linksseitig die Pads auf der Kleidung befestigt. Den äußeren Pads war Aluminiumfolie untergelegt. Es waren pro Proband jeweils 12 Läppchen (Pads) für außen und innen notwendig.

Nachdem die Arbeiter die Pestizidapplikation beendet hatten, wurden ihnen die auf und unter der Arbeitskleidung befindlichen Pads entfernt. Diese Pads wurden sorgfältig und einzeln in Watte (Zellstoff) gepackt und bis zum Beginn ihrer analytischen Auswertung im Kühlschrank aufbewahrt. Die Analytik erfolgte mit Gas- und Dünnschichtchromatographie im Institut für Arbeitsmedizin der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald. Die Ergebnisse gaben detaillierte Informationen hinsichtlich der Penetrationseigenschaften der Arbeitskleidung, Prädelektionsorte hoher oder niedriger Wirkstoffkonzentrationen, Tätigkeiten mit hohen oder niedrigen Belastungswerten sowie die Einschätzung, welche Wirkstoffe den menschlichen Körper stark oder niedrig belasten.

Die Belastung der Hände und des Gesichtes der Arbeiter mit Pestiziden wurde durch spezielle Abwaschungsverfahren quantifiziert. Die Hände nehmen bei der Untersuchung eine Sonderstellung ein. In der Grundüberlegung wurden sie als sehr frequentierte Kontaktstellen (Gesamtexposition 99 %) mit den Pestiziden eingeschätzt (MEINERT und MITTNACHT 1992). Die erlangten Ergebnisse sollten unter anderem Aufschluss darüber geben, ob es durch die Arbeitshandschuhe gelingt, einen effizienten Schutz vor den Wirkstoffen zu erreichen. Sie wurden im Gegensatz zu den anderen Körperstellen nicht mit Pads beklebt, sondern die Ermittlung ihrer Wirkstoffkonzentrationen geschah mittels der Methode der Handabwaschung (FIELD SURVEYS 1982). Nachdem die PSM-Ausbringung auf der Plantage beendet war, erfolgte unmittelbar sofort im Anschluss die Handabwaschung. Die ermittelten Konzentrationen bei diesen Abwaschungen an Pestiziden entsprechen der dermalen Gesamtbelastung beider Hände. Im ersten Arbeitsschritt wurden beide Hände mit in Ethanol getränkter Watte abgewischt und sofort danach mit Ethanol abgespült. Diese Arbeitsschritte wurden insgesamt dreimal hintereinander durchgeführt, wobei pro Hand 50 ml Ethanol benötigt wurden. Im Anschluss an diesen Arbeitsschritt wurde die für die Handabwaschung benutzte Watte sowie die Handabwaschungslösung zusammen in einen Erlenmeyerkolben gegeben und bis zur Analyse in einem Kühlschrank aufbewahrt. Es folgten dünnschichtchromatographische Analysen (Methoden zur Durchführung von Rückstandsanalysen 1970) zur Bestimmung der gesicherten Wirkstoffkonzentrationen in der Arbeitsmedizin von Greifswald.

In der Studie wurden PSM untersucht, die aus den Gruppen der Carbamate, Dithiocarbamate, organische Phosphorsäureester und Pyrethroide stammen. Fungizide und Insektizide stellten den größten Anteil der eingesetzten PSM dar. Tabelle 3.4 gibt eine detaillierte Darstellung der verwendeten Produkte wieder, die messanalytisch erfasst wurden.

Tab. 3.4 Messanalytisch erfasste Pflanzenschutzmittel

Produktname	Wirkstoff	Funktion
organische Phosphorsäureester		
Lebaycid	Fenthion	Insektizid
Tamaron	Methamidophos	Insektizid
Ultracid 40 WP	Medhidhathion	Insektizid/Akarizid
Metasystox R	Oxydemeton-Methyl	Insektizid/Akarizid
ME 605 Spritzpulver	Parathion-Methyl	Insektizid
Rubitox Spritzpulver	Phosalon	Insektizid/Akarizid
Carbamate		
Du Pont Benomyl	Benomyl	Fungizid
Insegar	Fenoxycarb	Insektizid
Lannate 20 L	Methomyl	Insektizid
Pirimor-Granulat	Pirimicarb	Insektizid
Previcur N	Propamocarb	Fungizid
Unden flüssig	Propoxur	Insektizid
Dithiocarbamate		
Dithane ultra WG	Mancozeb	Fungizid
Penncozeb	Mancozeb	Fungizid
Rondo M	Mancozeb	Fungizid
Polyram Combi	Metiram	Fungizid
Antracol	Propineb	Fungizid
Pyrethroide		
Cyperkill	Cypermethrin	Insektizid
Decis flüssig	Deltamethrin	Insektizid
Sherpa	Cypermethrin	Insektizid

Über interne Standards oder durch die direkte Umrechnung der gemessenen Konzentrationen wurde die Auswertung der Analysen in der Arbeitsgruppe der Universität Greifswald vorgenommen. Im weiteren Procedere wurden die in den einzelnen Pads bestimmten Pestizidkonzentrationen auf 1 cm² hochgerechnet. Anhand der Körpergröße und der Körpermasse der Probanden wurde mit Hilfe der nomographischen Methode nach FRIEDRICH (1968) die Gesamtkörperoberfläche bestimmt. Die Daten erlaubten es,

die Flächen der einzelnen Körperoberflächen nach BERKOW (1931) zu errechnen. Es war nun ohne weiteres möglich, die dermale Körperbelastung durch einfache Multiplikation mit den Pestizidrückstandsmengen pro cm² der einzelnen Pads zu berechnen (LUNDEHN et al. 1992).

Durch die Addition der Konzentrationen der Pads unter der Arbeitskleidung und der Messergebnisse von den Handabwaschungen ergab sich der Wert der dermalen Gesamtbelastung. In der Folge war es möglich, die gemessenen Konzentrationen mit den Richtlinien der täglich tolerierbaren dermalen Exposition (D^{tol}) zu vergleichen. Für die arbeitshygienische Bewertung von Tätigkeitsfeldern mit potenzieller Exposition ist das exakte Wissen der zulässigen Expositionsdosis (D^{tol}) der dort eingesetzten Wirkstoffe mit ihrer eventuellen Toxizität eine elementare Grundlage (GOEDICKE 1990). Die D^{tol} wird nach der folgenden Formel berechnet:

$$D^{tol} = \frac{NOEL_0 \times 70 \text{ kg}}{AF \times 25} \quad (\text{mg/Pearson} \times \text{Tag})$$

Die einzelnen Werte bedeuten:

$NOEL_0$ = No observed effect level für die Tierspezies Ratte oral

70 kg = durchschnittliche Körpermasse des Menschen

AF = dermale Resorptionsquote (10 %)

25 = Sicherheitsfaktor

Der **$NOEL_0$ -Faktor** ist ein aus tierexperimentellen Toxizitätsdaten gewonnener Wert, welcher auf oralen oder auch dermalen Untersuchungen basiert. Diese Toxizitätsdaten sind aus Toxizitätsstudien für die Zulassung von PSM, welche nach hygienisch-toxikologischen Anforderungen durchgeführt wurden, entnommen worden. Der **Sicherheitsfaktor**, der ausgewählt wird in Abhängigkeit von Wirkung, Toxizitätsdaten und Untersuchungsumfang, nimmt einen normalen Zahlenwert an. Für akute Effekte (Cholinesterase-Hemmung) wird ein Sicherheitsfaktor bis 20 ausgewählt. Effekte auf die Reproduktion (allgemeine Reproduktion, embryotoxische sowie teratogene Effekte) verlangen einen Sicherheitsfaktor, der bis zum Wert 300 ansteigen kann. Bei Effekten, welche die o. g. übersteigen (z. B. Mutagenität) sind Faktoren um den Wert 2000 notwendig. Die Festlegung der dermalen **Resorptionsquote** ist nicht klar definiert. Auf Grund fehlender Daten, aber auch stark widersprüchlicher Angaben über das Penetrationsverhalten von Wirkstoffen durch die Haut bei Menschen und Tieren, ist hier eine

einheitliche Festlegung bisher nicht möglich. Die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA) hat als Richtlinie für die Überprüfung und Zulassung von PSM einen Resorptionsfaktor von 10 % veranschlagt (GOEDICKE 1990).

3.2.2 Bestimmung der inhalativen Belastung

Zur Bestimmung der inhalativen Exposition bei Traktoristen erfolgten Messungen nach der Applikation in der jeweiligen Fahrerkabine. Je nach Wuchszustand der Anbauprodukte erfolgte die Applikation im Freiland bodennah oder in Höhe des Atembereiches (Obstbaum). Luftproben wurden im Gewächshaus parallel zur Applikation entnommen. Mit Hilfe einer so genannten Adsorberpumpe (Personal Air Sampler) „Alpha 1“ der Firma Du-PONT wurden jeweils aus den Fahrerkabinen und dem Gewächshaus die Proben zur Feststellung der inhalativen Belastung entnommen. In anderen Studie erfolgte die Probennahme zum Teil mit batteriebetriebenen Eigenbaugeräten (WAGNER und HERMES 1987, INKMANN-KOCH 1989). Bei DERK et al. (1992) kamen IOM personal air sampler (2 l/min) zum Einsatz.

Die in unserer Studie eingesetzten Adsorberpumpen waren mit speziellen Adsorbentien und Adsorberflüssigkeiten (200 ml Ethanol-, Propanol-, Butanolgemisch) ausgerüstet. Für die durchgeführten Messungen wurde die Durchflussleistung der Adsorberpumpen auf 120 Liter Luft/Stunde eingestellt. Kontinuierlich während der gesamten Applikation auf der Plantage/Gewächshaus trugen die Pflanzenschützer eine personengebundene Pumpe. Der Adsorber war an der Kleidung angebracht und befand sich etwa in der Höhe von Mund und Nase. Nach Beendigung der Spritzarbeiten wurde der Adsorber von der Pumpe getrennt, die Adsorberflüssigkeit gekühlt und zur weiteren gaschromatographischen Analytik/Diagnostik an das Institut Arbeitsmedizin in Greifswald geschickt. Die Pestizidwirkstoffe wurden in Greifswald aus den wässrigen Adsorberflüssigkeiten mit Chloroform ausgeschüttet. Danach wurden sie über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und daraufhin wieder mit organischen Lösungsmitteln (n-Hexan, Cyclohexan und Methanol) erneut aufgenommen. Für die alkoholischen Adsorberflüssigkeiten galten die gleichen Herangehensweisen. Gaschromatographische Verfahren dienten der Analyse der Rückstände. Durch die Ermittlung der Werte für die Spritzzeit pro Arbeitsschicht, die Laufdauer der Adsorberpumpe und deren Durchflussleistung war es möglich, aus dem nachgewiesenen PSM-Rückstandsgehalt in den Proben die inhalative Exposition über

die gesamte Arbeitsschicht in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Atemluft zu berechnen. Ein direkter Vergleich mit arbeitsschutzrelevanten MAK-Werten wurde durch diese Verfahren ermöglicht.

3.3 Interne Belastung (Urinbiomonitoring)

Neben der Bestimmung der externen dermalen Belastung wurde auch die interne Belastung der Teilnehmer in der Studie untersucht. Die interne Belastung eines Organismus kann über das Verfahren des biologischen Monitoring quantifiziert werden. Das biologische Monitoring basiert auf der Grundlage der Konzentrationsbestimmung von Schadstoffen bzw. ihrer Stoffwechselprodukte in den Körperflüssigkeiten (Urin- und Blutentnahmen). Ziel der Studie war es, über die Ermittlung der internen Belastung, das resultierende Gesundheitsrisiko für den Exponierten abzuschätzen (ANGERER et al. 1999).

In Teilprojekt A (Universität Erlangen) wurde speziell der Schwerpunkt auf diese Thematik gelegt. Ziel der Arbeitsgruppe war es, neben der Analyse der Messproben für die Studie, die Entwicklung und Anwendung neuer geeigneter analytischer Methoden zur Bestimmung von Pflanzenschutzmitteln sowie deren Metaboliten in den Körperflüssigkeiten (Blut, Urin) zu entwickeln. Wichtige PSM stammen aus der Gruppe der Organophosphosphate, Carbamate, Dithiocarbamate und Pyrethroide.

Für das biologische Monitoring wurden die Urinproben (24 Stunden Sammelurin ab Expositionsbeginn) der Arbeiter untersucht. Die Bestimmung wurde hinsichtlich gruppenspezifischer Parameter durchgeführt (Tabelle 3.5). Die Analyse erfolgte nach Extraktion und Derivatisierung und wurde durch Kapillargaschromatographie mit masseselektivem Detektor (GC/MS) quantifiziert (ANGERER et al. 1999).

Organophosphosphate bilden durch hydrolytische Spaltung und oxidative Desulfierung Metabolite im menschlichen Körper. Jeder der Parameter wird in deprotonierter Form über den Urin ausgeschieden. Sie sind somit für ein biologisches Monitoring nutzbar. (HAYES et al. 1980, BROKOPP et al. 1981, DUNCAN und GRIFFITH 1985, APREA et al. 1994, REES 1996). Bei **Carbamaten** (Propoxur, Pirimicarb) wird der Propoxurmetabolit (IPP) über die salzsaure Hydrolyse aus dem Urin freigesetzt. Die Hydroxypyrimidine ergeben sich durch Hydrolyse, Demethylierung und Oxidation von Methylgruppen. **Dithiocarbamate** gelangen auf ihrem Abbauweg zu Schwefelkohlenstoff der zum Teil direkt abgeatmet und weiter zu TTCA abgebaut wird. **Pyrethroide** werden über den Harn durch deren Hauptmetaboliten nachgewiesen.

Tab. 3.5 Messanalytisch erfasste Metaboliten

Stoffgruppe	Metaboliten
Organische Phosphorsäureester	Dimethylphosphat (DMP)
	Diethylphosphat (DEP)
	Dimethylthiophosphat (DMTP)
	Diethylthiophosphat (DETP)
	Dimethyldithiophosphat (DMDTP)
	Diethyldithiophosphat (DEDTP)
Carbamate	2-Isopropoxyphenol (IPP)
	2-Dimethylamino-5,6-dimethyl-4-hydroxypyrimidin (DDHP)
	2-Methylamino-5,6-dimethyl-4-hydroxypyrimidin (MDHP)
	2-Amino-5,6-dimethyl-4-hydroxypyrimidin (ADHP)
	2-Dimethylamino-6-hydroxymethyl-4-hydroxy-5-methyl-pyrimidin (DHHP)
Dithiocarbamate	Thiazolidin-2-thion-4-carbonsäure (TTCA)
Pyrethroide	cis- und trans-3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure (CL ₂ CA)
	cis-3-(2,2-Dibromvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure (Br ₂ CA)
	3-Phenoxybenzoesäure (3-PBA)
	4-Fluor-3-Phenoxybenzoesäure (F-PBA)

3.4 Statistische Auswertung

Die Datenerfassung erfolgte durch die Programme Microsoft Excel (Version 3.0) sowie SPSS für Windows (Version 7,5; 8,0 und 10,0). Initial wurde die Bearbeitung (Dateneingabe) der Datensätze im Microsoft **Excel** durchgeführt. Zur Optimierung der Ergebnisauswertung musste im weiteren Verlauf die Übertragung der Daten in das SPSS-Programm erfolgen. Hierfür war es notwendig, vollständige Datensätze zu bilden. Dadurch ergaben sich unterschiedlich verwertbare Merkmalssätze.

Für die Auswertung waren die Anwendungen der deskriptiven Statistik (Häufigkeitsberechnungen und Kreuztabellen), der Mittelwertbestimmungen (Standardabweichung, Minimum und Maximum), die lineare Regression und die bivariate Korrelation (nach Pearson) erforderlich. Für die graphische Darstellung kamen Streudiagramme, Linien-, Balken-, (einfach und gestapelt) und Kreisdiagramme sowie der Boxplot zum Einsatz. Des Weiteren wurden zur Prüfung der Signifikanz der Friedmann-Test und der Kolmogorov-Smirnov-Test für die Normalverteilung genutzt.

4 Ergebnisse

4.1 Stoffgruppenspezifische Analyse

Auf Grund zum Teil unvollständiger Datensätze fehlen bei einigen PSM Angaben zu Konzentration, Probandennummer, Expositionszeiten und anderen Einflussfaktoren, welche mittels der Spritztagebücher erfasst werden sollten. Durch Auswertung verschiedener Datensätze sind die zum Teil divergierenden Gesamtanzahlen der Messungen zu erklären (vgl. Tab. 3.2; 4.1-4.3; 4.5-4.8).

Im Obstbau wurden neben den Akariziden und Herbiziden hauptsächlich Insektizide und Fungizide eingesetzt, die zu der Gruppe der organischen Phosphorsäureester, Carbamate, Dithiocarbamate, und Pyrethroide gehören. Auf den Obstplantagen wurden im Untersuchungszeitraum zwölf verschiedene Wirkstoffe messanalytisch erfasst. Zur Gesamtzahl der Messproben vgl. Tab. 4.1 und Abb. 4.1.

Organische Phosphorsäureester wurden während der Studie kontinuierlich messanalytisch bestimmt. Sie stellten rund 32 bis 47 % der jährlich quantifizierten Wirkstoffe dar. Carbamate wurden im Studienverlauf zunehmend öfter erfasst (1995 0 %, 1996 23 %, 1997 25 %). Dithiocarbamate zeigten ähnlich den organischen Phosphorsäureestern eine kontinuierliche messanalytische Erfassung im Untersuchungsverlauf. Sie nahmen ca. 30 bis 48 % der jährlich quantifizierten Wirkstoffe ein. Pyrethroide wurden nur in geringen Umfängen nachgewiesen (3 %).

Tab. 4.1 Messanalytisch erfasste Pflanzenschutzmittel auf den Obstplantagen während der Messtage

Jahr	1995	1996	1997
Wirkstoffgruppe	Anzahl	Anzahl	Anzahl
Gesamt	64	82	62
organische Phosphorsäureester	31	27	27
- Fenthion	2	4	-
- Oxydemeton-Methyl	3	10	2
- Parathion-Methyl	21	13	25
- Phosalon	5	-	-
Carbamate	-	19	16
- Benomyl	-	8	-
- Fenoxycarb	-	1	7
- Pirimicarb	-	6	2
- Propoxur	-	4	7

Jahr	1995	1996	1997
Wirkstoffgruppe	Anzahl	Anzahl	Anzahl
Dithiocarbamate	31	36	19
- Mancozeb	19	31	12
- Metiram	12	5	7
Pyrethroide	2	2	-
- Cypermethrin	1	-	-
- Deltamethrin	1	2	-

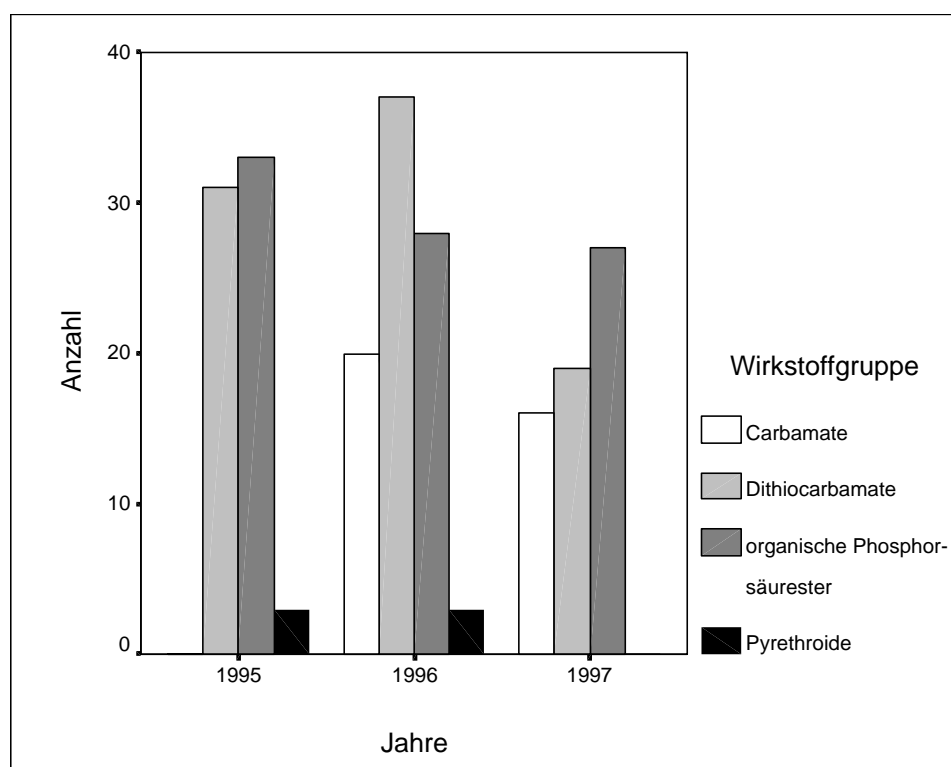


Abb. 4.1 Wirkstoffspektrum im Obstbau im Verlauf

Im Gewächshaus wurden Wirkstoffe aus den Gruppen der organischen Phosphorsäureester, Carbamate, Dithiocarbamate, Pyrethroide und Phenoxycarbonsäuren messanalytisch bestimmt (Tab. 4.2 und Abb. 4.2). Insgesamt wurden im Untersuchungszeitraum 15 verschiedene Wirkstoffe identifiziert.

Im Vergleich zwischen Gewächshaus und Obstbau konnte eine ähnliche Wirkstoffpalette quantifiziert werden. Organische Phosphorsäureester konnten kontinuierlich im dreijährigen Untersuchungszeitraum messanalytisch erfasst werden. Sie nahmen zwischen 32 und 59 % der jährlich erfassten Wirkstoffe ein. Carbamate hatten einen Anteil von 9 % (1997) bis 37 % (1996). Die Bestimmung der Dithiocarbamate erfolgte ab 1996. Ihr Anteil lag kontinuierlich bei jeweils 10 %. Pyrethroide zeigten im Studien-

verlauf eine deszendierende Tendenz im Nachweis (1995 46 %, 1997 10 %). Phenoxy-carbonsäuren wurden erst im letzten Studienjahr, bei den Messungen erfasst (10 %).

Tab. 4.2 Messanalytisch erfasste Pflanzenschutzmittel in Gewächshäusern während der Messtage

Jahr	1995	1996	1997
Wirkstoffgruppe	Anzahl	Anzahl	Anzahl
Gesamt	13	53	31
organische Phosphorsäureester	5	17	19
- Dimethoat	2	-	3
- Methamidophos	-	2	7
- Methidathion	-	13	3
- Oxydemeton-Methyl	1	-	-
- Parathion	2	2	6
Carbamate	2	20	3
- Aldicarb	-	1	-
- Benomyl	-	3	-
- Methomyl	1	2	-
- Propamocarb	-	9	-
- Propoxur	1	5	3
Dithiocarbamate	-	5	3
- Propineb	-	5	3
Pyrethroide	6	11	3
- Beta-Cyfluthrin	2	-	-
- Cypermethrin	-	7	-
- Deltamethrin	4	4	3
Phenoxy-carbonsäuren	-	-	3
- Dichlorphos	-	-	3

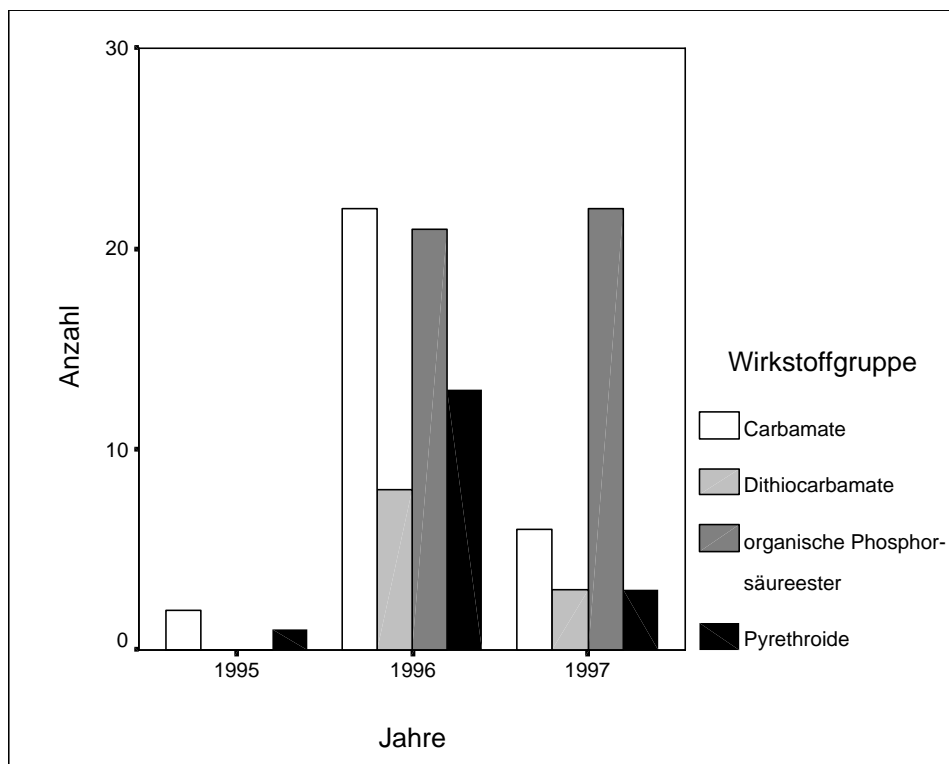


Abb. 4.2 Wirkstoffspektrum im Gewächshaus im Verlauf

4.2 Expositionszeiten

Zur Vereinheitlichung und Auswertbarkeit der ermittelten Messergebnisse wurde eine probandenindividuelle Expositionszeit definiert. Sie entspricht der Zeitdauer an einem Messtag, an dem der Proband unmittelbar gegenüber PSM ausgesetzt war.

Die Abbildungen 4.3 bis 4.5 geben einen Überblick über die individuelle Expositionszeit der Anwender. Starke Schwankungen sind hier erkennbar. Es ist anzunehmen, dass die tatsächliche Expositionszeit wesentlich höher gelegen haben muss, da nur die dokumentierten Expositionen während der Messtage zur Auswertung kamen und dargestellt wurden. Die Spritztagebücher zum Eruiere der individuellen Exposition wurden von den Angestellten nur mit mäßigem Erfolg geführt. Oftmals konnte wegen der unvollständigen Erfassung keine Auswertung erfolgen. Von den jeweiligen Betrieben waren hinsichtlich der eingesetzten PSM und Expositionszeiten nur bedingt Informationen zu erhalten.

Im Freiland ist die jährliche saisonale Exposition abhängig vom Gesamtumfang der erfolgten Applikationen. Diese wiederum stehen in einer direkten Abhängigkeit zu dem Grad des aktuellen Schädlingsbefalls.

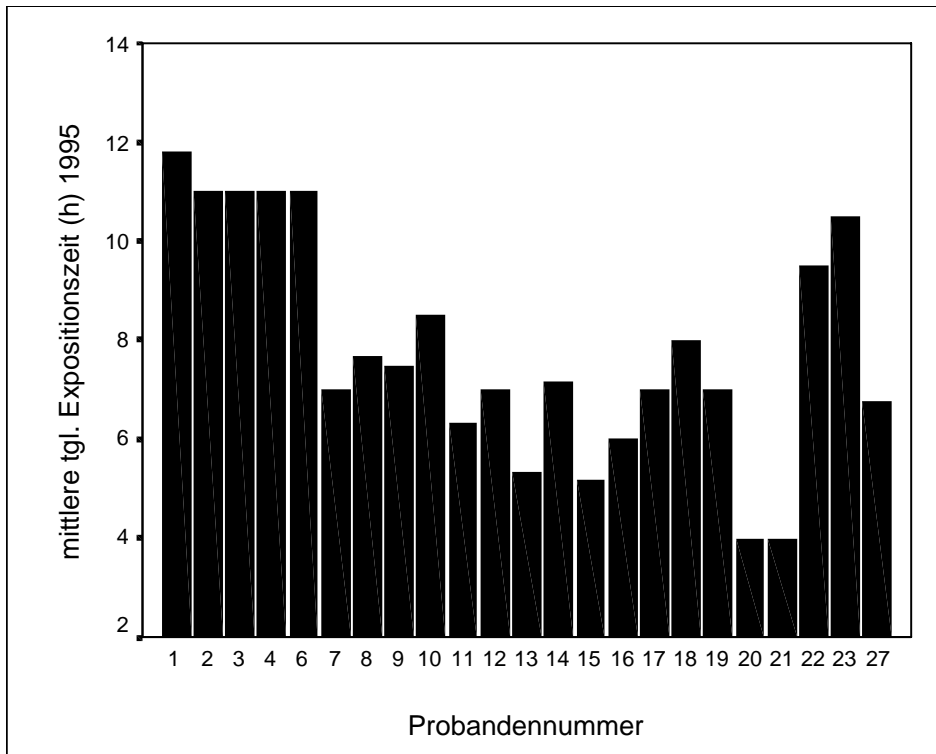


Abb. 4.3 Mittlere tägliche Expositionszeit (h) im Obstbau 1995

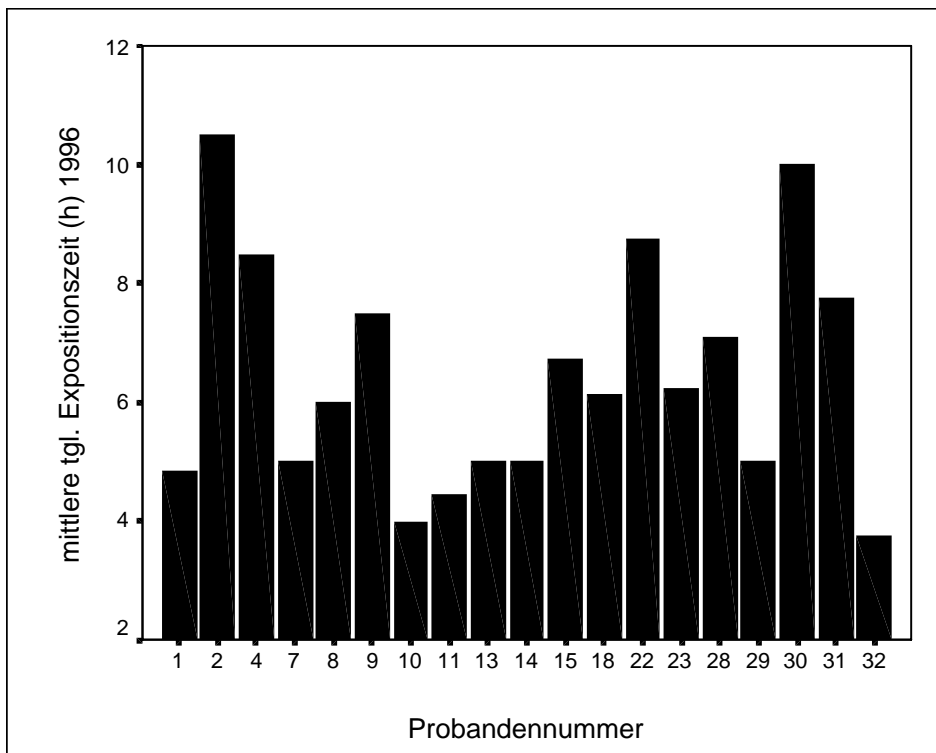


Abb. 4.4 Mittlere tägliche Expositionszeit (h) im Obstbau 1996

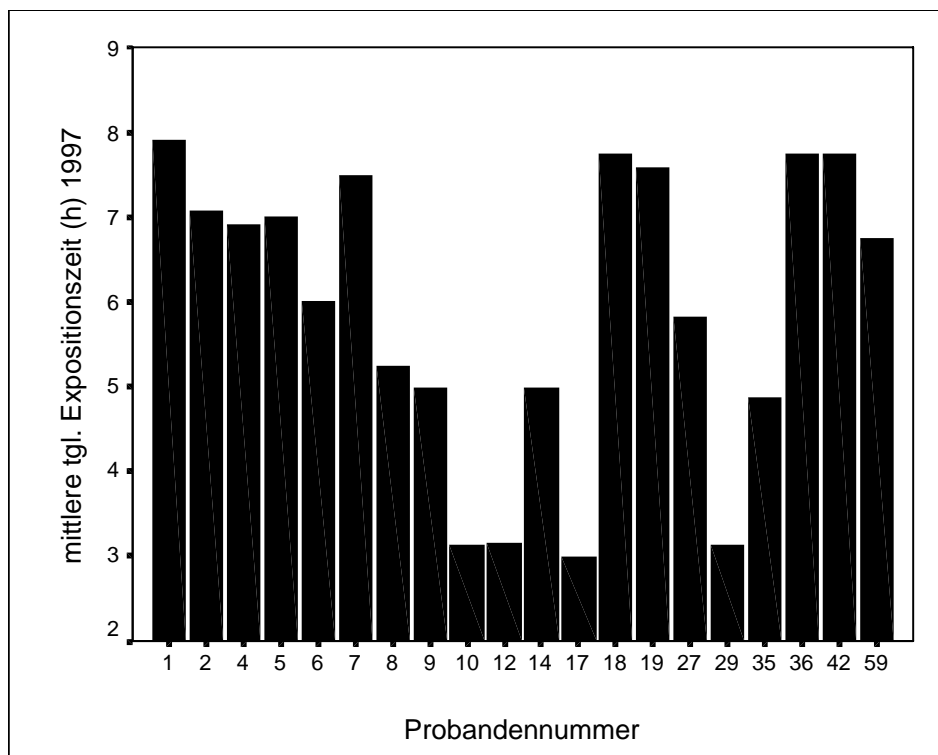


Abb. 4.5 Mittlere tägliche Expositionszeit (h) im Obstbau 1997

Die Ermittlung der Expositionszeiten im Obstbau erfolgten 1995 bei 23 Probanden. Es wurden Tagesexpositionszeiten bestimmt, die zwischen vier und zwölf Stunden lagen. Im Jahr 1996 erfolgte die Erfassung bei 19 Obstbauern. Die Expositionszeiten lagen täglich im Durchschnitt zwischen einer und zwölf Stunden. Im letzten Untersuchungsjahr (1997) erfolgte die Messung bei 20 Probanden mit Tagesexpositionen zwischen drei und acht Stunden.

Bei den Probanden wurden 1995 insgesamt 58 Messungen an verschiedenen Tagen in der Saison durchgeführt. Es wurden so mittels der Spritztagebücher insgesamt 461 Stunden erfasst an denen die Anwender mit Pestiziden exponiert gewesen waren (Tab. 4.3). Für die Bestimmung der probandenindividuellen Expositionszeit wurden die gemessenen Stunden des laufenden Jahres addiert. Die jährliche individuelle Expositionszeit ergibt sich somit aus der Summe von Stunden der unmittelbaren Exposition, die je nach Proband an einem oder acht Messtagen gesammelt wurden.

Tab. 4.3 Expositionen im Obstbau

Jahr	1995	1996	1997
Probandenzahl (n)	23	19	20
Messungen (n)	58	58	51
Expositionsstunden insgesamt	461,5	344,7	295,2

Im Jahr 1996 erfolgten erneut 58 Messungen, bei denen 344 Expositionsstunden ermittelt wurden. Die Anzahl der Messtage lag hier gleichfalls je nach Proband zwischen einem und acht Tagen. 1997 kamen 51 Messungen für insgesamt 20 Anwender zur Auswertung mit 295 Expositionsstunden.

In der Abbildung 4.6 wird der Zusammenhang zwischen der Expositionszeit und der Höhe der dermalen Gesamtbelastung beim Einsatz von Dithiocarbamaten dargestellt. Für andere Wirkstoffgruppen ergaben sich keine signifikanten Korrelationen.

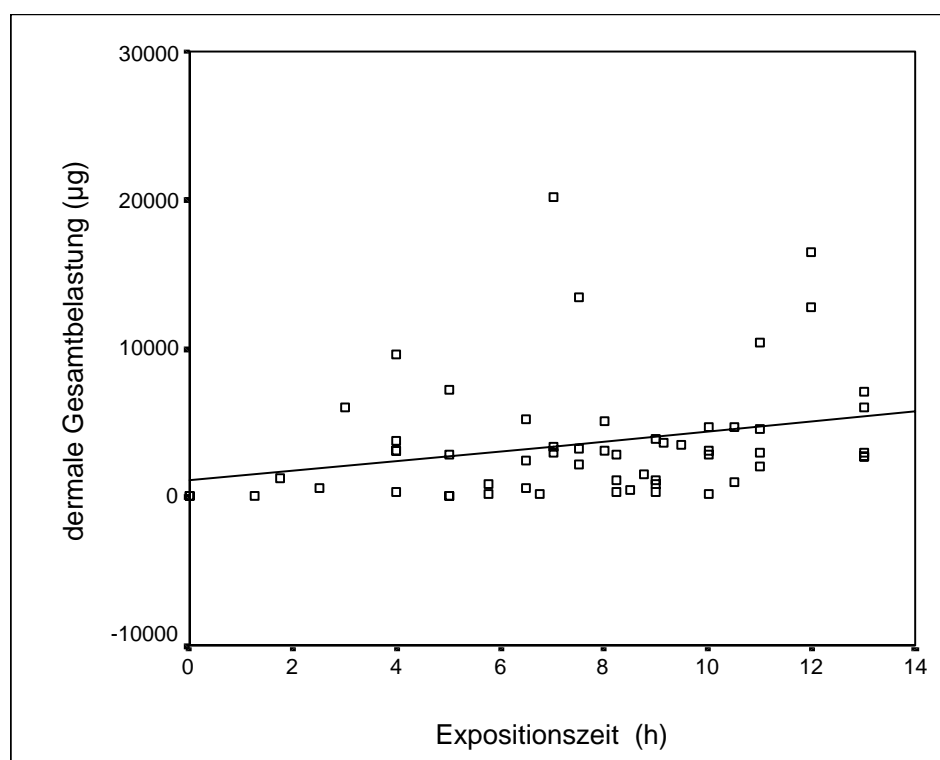


Abb. 4.6 Korrelation der Expositionszeit (bei Dithiocarbamat-Einsatz) mit der dermalen Gesamtbelastung im Obstbau

Im Gewächshaus sind die ausgewerteten täglichen Expositionszeiten als geringer einzustufen. Sie lagen bei rund zwei bis dreieinhalb Stunden. Die Messung erfolgte für die Jahre 1995 und 1997.

4.3 Dermale Belastung im Obstbau

In der Tabelle 4.4 sind die Messergebnisse der angewandten Pad-Methode dargestellt. Es wurde die Belastung auf der Schutzkleidung (äußere Pads) sowie die dermale Kontamination unter der Schutzkleidung (innere Pads) bestimmt. Die mittlere Konzentration, der sich unter der Arbeitsschutzkleidung befindlichen Pads betrug 2.530,0 µg, die der äußeren Pads lag bei 1.496,8 µg. Die gemessenen Konzentrationen unter der Arbeitsschutzkleidung waren somit um das 1,7-fache höher gegenüber der Kleidungs-oberfläche.

Tab. 4.4 Innere und äußere dermale Belastung (µg) der Obstbauern in den Jahren 1995 bis 1997

	Mittelwert	Standardabw.	Minimum	Maximum
innere Pads (µg)	2.530,0	3.696,0	3,27	20.213,9
äußere Pads (µg)	1.496,8	2.031,2	22,30	12.585,2

4.3.1 Pestizidrückstände auf der Körperoberfläche im Obstbau

In der Tabelle 4.5 werden die Pestizidrückstände anhand von 136 Messungen (zehn Wirkstoffe) dargestellt. Bei den Carbamaten und organischen Phosphorsäureestern waren es jeweils vier und bei den Dithiocarbamaten acht Wirkstoffe. Wirkstoffe wie Phosalon (vier Proben) sowie Benomyl und Pirimicarb (jeweils fünf Proben) wurden selten erfasst. Die Wirkstoffe Parathion-Methyl (35), Oxydemeton-Methyl (10), Metiram (22) sowie Mancozeb (35) konnten häufiger messanalytisch ermittelt werden.

Die mittlere Expositionszeit lag zwischen 3,4 (Propoxur) und 9,3 Stunden (Metiram). Die D^{tol} -Grenzen wurden von keinem der Wirkstoffe erreicht oder überschritten. Der prozentuale Anteil der dermalen Belastung an der spezifischen D^{tol} lag bei den Wirkstoffen (Benomyl, Fenoxycarb, Metiram, Pirimicarb und Propoxur) < 1 %. Wenige Ausnahmen (Parathion-Methyl, Fenthion und Oxydemeton-Methyl) zeigten hier höhere Werte.

Tab. 4.5 Dermale Gesamtbelastung im Obstbau

Wirkstoff	Anzahl der Proben (n)	Expositions- zeit x (min max) (h)	dermale Gesamt- belastung x (min max) (mg)	D ^{tol} [mg/Person×Tag]
Gesamt	136			
organische Phosphorsäureester				
Fenthion	7	6,4 (3.7-8.2)	0,9402 (0,0745-2,5551)	4,2
Oxydemeton- Methyl	10	6,4 (4.0-10.0)	2,4018 (0,012-12,8155)	2,8
Parathion- Methyl	35	4,2 (1.25-8.5)	1,0127 (0,0001-17,2218)	8,4
Phosalon	4	6,1 (5.0-8.5)	1,2531 (0,12-2,0819)	35
Carbamate				
Benomyl	5	4,78 (4.0-7.7)	1,5638 (0,126-6,9258)	70000
Fenoxycarb	7	4,8 (3.0-8.25)	0,93738 (0,0612-4,7674)	2240
Pirimicarb	5	5,2 (3.75-8.25)	0,0544 (0,015-0,12)	4900
Propoxur	6	3,4 (1.0-9.5)	1,0617 (0,015-5,1509)	350
Dithiocarbamate				
Mancozeb	35	4,9 (1.0-12.0)	3,1179 (0,003-16,5548)	140
Metiram	22	9,3 (5.0-13.0)	4,5089 (0,3445-20,2144)	28000

4.3.2 Pestizidrückstände auf den Händen im Obstbau

Bei insgesamt 124 Handabwaschungen wurden zehn Wirkstoffe messanalytisch erfasst (Tabelle 4.6). Der prozentuale Anteil der Hände an der dermalen Gesamtbelastung ist als gering bei den meisten Wirkstoffen einzuschätzen. Die Rückstandsmengen betrugen deutlich unter einem Prozent. Eine Ausnahme bildete Pirimicarb (63,9 %). Die quantifizierten Rückstandsmengen auf den Händen lagen bei 2,8 µg (Fenoxycarb) bis 44,0 µg (Phosalon).

Tab. 4.6 Belastung der Hände im Obstbau

Wirkstoff	Hand- waschung (n)	Expositions- zeit x (h)	Rückstände auf den Händen x (min max) (µg)	Anteil an der dermalen Gesamt- belastung (%)
Gesamt	124			
organische Phosphorsäureester				
Fenthion	6	6,5	15,6 (3,0-45,0)	1,65
Oxydemeton- Methyl	8	6,4	5,4 (0,0-20,0)	0,22
Parathion- Methyl	32	5,7	15,3 (0,0-80,0)	1,51
Phosalon	4	6,1	44,0 (4,0-120,0)	3,51
Carbamate				
Benomyl	4	6,7	8,5 (3,0-20,0)	0,54
Fenoxycarb	7	6,5	2,8 (0,0-10,0)	0,29
Pirimicarb	5	6,3	34,8 (4,0-120,0)	63,97
Propoxur	6	5,1	17,7 (0,1-60,0)	1,66
Dithiocarbamate				
Mancozeb	29	6,8	19,8 (0,0-80,0)	0,63
Metiram	23	9,7	6,5 (0,0-40,0)	0,14

4.4 Dermale Belastung im Gewächshaus

In Tabelle 4.7 wird deutlich, dass die auf der Außenseite der Kleidung angebrachten Pads höhere Belastungswerte (3899,7 µg) gegenüber den Pads unter der Kleidung (3490,8 µg) zeigen. Die Konzentration auf der Kleidung entspricht dem 1,1-fachen gegenüber der dermalen Konzentration unter der Kleidungsoberfläche.

Tab. 4.7 Innere und äußere dermale Belastung (μg) der Gewächshausbauern in den Jahren 1995 bis 1997

	Mittelwert	St.abw.	Minimum	Maximum
innere Pads (μg)	3.490,8	4.804,4	0	16.915,5
äußere Pads (μg)	3.898,7	5.723,5	0	19.442,3

4.4.1 Pestizidrückstände auf der Körperoberfläche im Gewächshaus

Es wurden neun verschiedene Wirkstoffe in 20 durchgeführten Messungen, auf den Pads messanalytisch erfasst (Tab. 4.8). Die quantitativ erfasste dermale Gesamtbelastung lag zwischen 0,16 mg (Benomyl) und 9,813 mg (Propoxur). Hohe dermale Belastung in Anbetracht des zulässigen D^{tol} -Wertes wurden für die Wirkstoffgruppe der organischen Phosphorsäureester ermittelt. Der zulässige D^{tol} -Wert wurde im Fall des Methamidophos (9,34 mg) um das 3,3-fache überschritten. Ebenso grenzwertig sind die Konzentrationen des Wirkstoffes Methidathion. Bei den übrigen Messungen wurde der zulässige D^{tol} -Wert von keinem der Wirkstoffe erreicht oder überschritten.

Tab.4.8 Dermale Gesamtbelastung im Gewächshaus

Wirkstoff	Anzahl der Proben (n)	Expositionsstunden (h)	dermale Gesamtbelastung x (min max) (mg)	D^{tol} [mg/Person \times Tag]
Gesamt	20			
organische Phosphorsäureester				
Methamidophos	2	2,0	9,345 (1,7601-16,9305)	2,8
Methidathion	4	-	4,549 (0,01-10,879)	5,6
Carbamate				
Benomyl	1	-	0,16864	70.000
Methomyl	2	3,5	4,7216 (2,9826-6,460)	2.800
Propamocarb	3	-	0,8588 (0,0-1,990)	392
Propoxur	2	2,5	9,813 (6,471-13,155)	350

Wirkstoff	Anzahl der Proben (n)	Expositionsstunden (h)	dermale Gesamtbelastung x (min max) (mg)	D ^{tol} [mg/Person x Tag]
Dithiocarbamate				
Propineb	2	-	1,703 (1,690-1,716)	14
Pyrethroide				
Cypermethrin	2	-	0,29476 (0,2139-0,3756)	2.800
Deltamethrin	2	2,5	0,3741 (0,0-1,122)	58,8

4.4.2 Pestizidrückstände auf den Händen im Gewächshaus

Bei zehn Handabwaschungen (Tab. 4.9) wurden sechs Wirkstoffe im Gewächshaus bestimmt. Die erfassten Konzentrationen lagen zwischen 0,0 µg für Cypermethrin und 143,3 µg (Methidathion). Die anteilmäßigen Rückstandsmengen an der dermalen Gesamtbelastung können als geringfügig eingeschätzt werden.

Tab.4.9 Dermale Belastung der Hände im Gewächshaus

Wirkstoff	Hand-abwaschung (n)	Rückstände auf den Händen x (min max) (µg)	Anteil an der dermalen Gesamtbelastung (%)
Gesamt	10		
organische Phosphorsäureester			
Methamidophos	1	15,0	0,16
Methidathion	3	143,3 (10,0-400,0)	3,14
Carbamate			
Benomyl	1	2,5	1,4
Propamocarb	2	30,0 (0,0-60,0)	3,49
Dithiocarbamate			
Probineb	1	7,0	0,41
Pyrethroide			
Cypermethrin	2	0,0	-

4.5 Schadstoffanalyse der Luft im Obstbau und Gewächshaus

Bei den quantitativen Luftbestimmungen wurden während der Spritzzeit neun Wirkstoffe bei 73 Messungen bestimmt. Die gemessenen Kabinenkonzentrationen lagen zwischen 0,0005 mg/m³ (Benomyl und Parathion-Methyl) und 0,026 mg/m³ für Propoxur. Die MAK-Werte wurden im Obstbau nicht erreicht. Die gemessenen Konzentrationen entsprechen 0,027 % (Pirimicarb) und 4 % (Fenthion) des jeweiligen MAK-Wertes.

Tab. 4.10 Luftkonzentrationen in der Traktorenkabine im Obstbau

Wirkstoff	Anzahl der Proben (n)	Expositionszeit x (min max) (h)	Traktor-Kabinen- konzentration x (min max) (mg/m ³)	MAK-Wert [mg/m ³]
Gesamt	73			
organische Phosphorsäureester				
Fenthion	3	6,4 (3,7.....8,2)	0,008 (0,0027.....0,0041)	0,2
Oxydemeton- Methyl	8	4,74 (0,0.....10,0)	0,0008 (0,0.....0,006)	-
Parathion- Methyl	18	4,23 (0,0.....8,5)	0,0005 (0,0.....0,0041)	0,2
Carbamate				
Benomyl	4	4,78 (0,0.....7,7)	0,0005 (0,00028.....0,00064)	-
Fenoxycarb	4	4,82 (0,0.....8,2)	0,0011 (0,0.....0,0041)	-
Pirimicarb	5	5,2 (0,0.....8,25)	0,00054 (0,0.....0,0023)	-
Propoxur	5	3,44 (0,0.....8,2)	0,026 (0,0075.....0,041)	2,0
Dithiocarbamate				
Mancozeb	19	4,91 (0,0.....12,0)	0,019 (0,0.....0,16)	-
Metiram	7	9,30 (0,0.....13,0)	0,0009 (0,0.....0,0047)	-

Bei den Raumlufmessungen (Tab. 4.11) in den Gewächshaushallen wurden zehn Wirkstoffe bei 66 Messproben erfasst. Die gemessenen Konzentrationen für Dichlorvos (0,1 %) und Parathion-Methyl (9,6 %) lagen weit unter dem jeweiligen MAK-Wert.

Tab. 4.11 Luftkonzentrationen während des Spritzvorganges im Gewächshaus

Wirkstoff	Anzahl der Proben (n)	Expositionszeit x (min max) (h)	Raumluf- konzentration x (min max) (mg/m³)	MAK-Wert [mg/m³]
Gesamt	66			
organische Phosphorsäureester				
Dichlorvos	3	nicht erfasst	0,0011 (0,00069....0,0013)	1,0
Dimethoat	3	nicht erfasst	0,0129 (0,0055....0,0277)	-
Methamidophos	6	2,0	0,0364 (0,00069....0,111)	-
Methidathion	12	nicht erfasst	0,0351 (0,0....0,222)	-
Parathion- Methyl	6	nicht erfasst	0,0192 (0,0....0,111)	0,2
Carbamate				
Benomyl	3	nicht erfasst	0,075 (0,0....0,2)	-
Propamocarb	12	nicht erfasst	0,0101 (0,0....0,0537)	-
Propoxur	3	2,5	0,0121 (0,00069....0,055)	-
Dithiocarbamate				
Propineb	6	nicht erfasst	0,0681 (0,0....0,3508)	-
Pyrethroide				
Cypermethrin	6	nicht erfasst	0,0084 (0,00009....0,025)	-
Deltamethrin	6	2,5	0,0000083 (0,0....0,0005)	-

4.6 Einfluss der Schutzkleidung auf die dermale Belastung

4.6.1 Persönliche Schutzausrüstung im Obstbau

Arbeitsschutztechnisch empfohlene Schutzkleidung wurde an einem Drittel der Untersuchungstage (35 Messtage) von den Beschäftigten getragen (Tab. 4.12). In über zwei Drittel der Fälle (82 Messtage) waren die Arbeiter mit einem gewöhnlichen Hemd und einer Hose während der Spritzapplikation bekleidet.

Der Mittelwert der gemessenen Konzentrationen auf den Pads unter den Arbeitsschutzanzügen betrug 2.131,4 µg. Eine 1,2-fach höhere Konzentration (2.574,5 µg) wurde bei den Arbeitern quantitativ ermittelt, die während der Messtage mit einfachen Hemden und Hosen bekleidet gewesen waren. Der Mittelwert der Konzentrationen von den Pads auf den Arbeitsschutzanzügen (1.794,6 µg) lag um das 1,3-fache höher gegenüber den Pads auf der Außenseite der Arbeiter die mit einem Hemd und einer Hose bekleidet waren (1.376,9 µg).

Tab. 4.12 Arbeitsschutz und dermale Belastung

Kleidung		dermale Belastung innen (µg)	Belastung außen (µg)
Arbeitsschutzanzug	- Mittelwert	2.131,4	1.794,6
	- Messungen (n)	35	35
	- St.abw.	2.220,7	2.392,2
	- Minimum	3,3	48,1
	- Maximum	7.154,5	12.585,2
Hemd/Hose	- Mittelwert	2.574,5	1.376,9
	- Messungen (n)	82	80
	- St.abw	4.035,6	1.865,6
	- Minimum	9,4	22,3
	- Maximum	20.213,8	12.270,9

An 43 Messtagen (43,3 %) nutzen die Arbeiter zum Anmischen Handschuhe. Die Handabwaschung ergab eine dermale Belastung von 16,7 µg (Tabelle 4.13). Handschuhe beim Anmischen wurden an 56 Messtagen (56,6 %) nicht getragen. Die messanalytisch ermittelte dermale Belastung (17,6 µg) entsprach in etwa derjenigen, welche beim Tragen von Handschuhen ermittelt wurde. Arbeitnehmer, welche nicht selbst anmischen (6,3 µg) und Kontrolleure (0,5 µg) wiesen geringere Belastungswerte auf.

Tab. 4.13 Dermale Belastung (μg) der Hände

Handschuhe	Mittelwert	Messungen (n)	St.abw.	Minimum	Maximum
Handschuhe beim Anmischen	16,7	43	21,2	0	80
Ohne Handschuhe beim Anmischen	17,6	56	26,7	0	120
Mischt nicht selbst an	6,3	23	12,0	0	40
Kontrolle der Mulchen - ohne PSM-Applikation	0,5	1	-	0,5	0,5

4.6.2 Persönliche Schutzausrüstung im Gewächshaus

Der Proband im Gewächshaus war bei 16 Messungen (88,8 %) mit einem Hemd und einer Hose bekleidet (Tabelle 4.14). Bei zwei Messungen (11,2 %) wurde ein Arbeitsschutzanzug getragen. Die mittlere messanalytisch ermittelte Konzentration auf den Pads unter dem Arbeitsschutzanzug betrug 995,0 μg . Bei Arbeiten mit Hemd und Hose lag die mittlere dermale Belastung auf den inneren Pads gegenüber dem Arbeitsschutzanzug um das 3,6-fache höher (3.649,0 μg).

Bei den Pads auf der Arbeitsschutzkleidung wurden keine Wirkstoffkonzentrationen nachgewiesen. Die quantitativ ermittelten Konzentrationen auf der Kleidungsoberfläche von Hemd und Hose lagen bei 3.255,2 μg .

Tab. 4.14 Arbeitsschutz und dermale Belastung

Kleidung		dermale Belastung innen (μg)	Belastung außen (μg)
Arbeitsschutzanzug	- Mittelwert	995,0	0
	- Messungen (n)	2	2
	- St.abw.	1.407,2	0
	- Minimum	0	0
	- Maximum	1.990,1	0
Hemd/Hose	- Mittelwert	3.649,0	3.255,2
	- Messungen (n)	16	16
	- St.abw.	5.272,1	4.616,8
	- Minimum	0	0
	- Maximum	16.915,5	14.479,5

In den Jahren 1996 und 1997 erfolgten im Gewächshaus Handabwaschungen. Es wurden insgesamt zehn Messungen durchgeführt. An allen Messtagen wurden Handschuhe

beim Anmischen getragen. Die Konzentrationen ergaben eine mittlere dermale Belastung der Hände von 51,4 µg. Aus den Messprotokollen ist ersichtlich, dass insgesamt 14-mal Handschuhe während der Arbeit getragen wurden.

4.7 Dermale Belastung in Abhängigkeit von der Tätigkeit (Obstbau)

4.7.1 Anmischer auf Mischstation

In der Tabelle 4.15 werden die bei den Anmischern auf den Mischstationen erfassten Wirkstoffe sowie deren spezielle dermale Gesamt- und Händebelastung aufgelistet. Bei Anmischern auf Mischstationen wurden vier Stoffe messanalytisch bestimmt, deren mittlere Expositionszeiten zwischen 1,8 (Propoxur) und 8,5 Stunden (Metiram) lagen. Die dermale Gesamtbelastung konnte mit Werten zwischen 118,4 µg (Propoxur) und 3.197,1 µg (Mancozeb) bestimmt werden. Die jeweiligen wirkstoffspezifischen D^{tol} -Grenzen wurde nicht überschritten. Die höchste Konzentration (2.497 µg/Fenthion) betrug im Verhältnis zur D^{tol} -Grenze 0,11 %. Der niedrigste Wert (2.578 µg) konnte für Metiram mit 0,009 % des D^{tol} -Wertes bestimmt werden.

Die Belastung der Hände lag zwischen 6,2 µg für Metiram und 63,3 µg (Mancozeb). Der Anteil der Handbelastung an der dermalen Gesamtbelastung betrug zwischen 0,24 % (Metiram) und maximal 31,6 % (Propoxur).

Tab. 4.15 Wirkstoffspezifische dermale Belastungen in der Mischstation

Wirkstoff		Expositionszeit (h)	Dermale Gesamtbelastung (µg)	dermale Belastung der Hände (µg)	D^{tol} -Wert [mg/Person × Tag]
Carbamate					
Fenoxycarb	- Mittelwert	3,7	2.497,3	8,5	2.240
	- Messungen (n)	3	2	2	
	- St.abw.	4,17	3.231,5	2,12	
Propoxur	- Mittelwert	1,8	118,4	37,5	350
	- Messungen (n)	4	2	2	
	- St.abw.	3,62	146,2	31,81	
Dithiocarbamate					
Mancozeb	- Mittelwert	2,1	3.197,1	63,3	140
	- Messungen (n)	6	3	3	
	- St.abw.	3,8	2.999,9	15,27	
Metiram	- Mittelwert	8,5	2.578,8	6,2	28.000
	- Messungen (n)	5	4	4	
	- St.abw.	5,31	2.477,3	7,5	

Es erfolgten elf Messungen auf der Mischstation zum Arbeitsschutz. An den Messtagen wurde grundsätzlich in Arbeitsschutzkleidung und Handschuhen gearbeitet. Die mittlere dermale Gesamtbelastung beim Tragen eines Arbeitsschutzanzuges betrug 2.282,0 µg. Die ermittelte Kontamination der Hände während des Anmischens mit Handschuhen hatte 27,9 µg betragen.

4.7.2 Traktoristen ohne Anmischen

Bei den Traktoristen, deren Spritzbrühe zubereitet wird, konnten vier Wirkstoffe in 34 Messungen messanalytisch erfasst werden (Tabelle 4.16). Die mittlere Expositionszeit lag zwischen 4,8 (Fenoxycarb) und 10,0 Stunden (Metiram). Die bestimmte dermale Gesamtkonzentration befand sich im Bereich von 364,4 µg (Fenoxycarb) und 6.506,1 µg (Metiram). Die jeweiligen wirkstoffspezifischen D^{tol} -Grenzen wurde nicht überschritten. Die höchste Gesamtbelastung konnte für Mancozeb (950 µg) ermittelt werden und lag im Verhältnis zum D^{tol} -Wert bei 0,67 %. Die niedrigste Konzentration (364 µg/Fenoxycarb) betrug 0,016 % des zulässigen D^{tol} -Wertes.

Die Belastung der Hände lag minimal bei 0,6 µg (Fenoxycarb) und maximal bei 15,0 µg (Mancozeb). Der prozentuale Anteil der Handbelastung an der dermalen Gesamtbelastung wurde minimal mit 0,13 % (Metiram) und maximal mit 1,5 % (Mancozeb) bestimmt.

Tab. 4.16 Wirkstoffspezifische dermale Belastung ohne Anmischen

Wirkstoff		Expositionszeit (h)	Dermale Gesamtbelastung (µg)	Dermale Händebelastung (µg)	D^{tol} -Wert [mg/Person × Tag]
Carbamate					
Fenoxycarb	- Mittelwert	4,8	364,4	0,6	2.240
	- Messungen (n)	6	4	4	
	- St.abw.	3,82	467,44	0,98	
Propoxur	- Mittelwert	5,1	1533,4	7,8	350
	- Messungen (n)	6	4	4	
	- St.abw.	2,79	2421,15	9,39	
Dithiocarbamate					
Mancozeb	- Mittelwert	5,0	950,7	15,0	140
	- Messungen (n)	7	2	2	
	- St.abw.	4,70	187,2	7,07	
Metiram	- Mittelwert	10,0	6506,1	8,5	28.000
	- Messungen (n)	12	11	12	
	- St.abw.	2,36	5959,14	15,1	

Beim Arbeitsschutz erfolgten sieben Messungen (33,3 %) in Schutzanzügen sowie 14 Messungen (66,6 %) bei denen die Traktoristen mit einem einfachen Hemd und einer Hose bekleidet waren. Die dermalen Belastungen bei Schutzanzugträgern lag im mittleren Durchschnitt bei 2.696,8 µg. 1,6-fach höher (4441,6 µg) waren die dermalen Belastungswerte, die beim Tragen von Hemd und Hose quantitativ bestimmt wurden. Die Handabwaschung ergab einen Mittelwert von 6,9 µg.

4.7.3 Traktoristen mit Anmischen

Neun Wirkstoffe wurden in 156 Messungen messanalytisch erfasst (Tabelle 4.17). Die mittlere Expositionszeit lag zwischen 4,2 (Parathion-Methyl) und 7,7 Stunden (Fenoxycarb). Die dermale Gesamtbelastung befand sich in einem Bereich von 54,4 µg (Pirimicarb) bis 3.353,3 µg (Mancozeb). Die jeweiligen wirkstoffspezifischen D^{tol} -Grenzen wurden nicht überschritten. Die maximale Gesamtkonzentration (2.401 µg) konnte im Verhältnis zur D^{tol} -Grenze für Oxydemeton-Methyl mit 85,7 % bestimmt werden. Die minimale Konzentration (54 µg) im Verhältnis zur D^{tol} -Grenze wurde für Pirimicarb (0,001 %) erfasst.

Die Hände wiesen Belastungen von 0,0 µg (Fenoxycarb) bis zu 44,0 µg (Phosalon) auf. Der prozentuale Anteil der Hände an der dermalen Gesamtbelastung lag zwischen 0,0 % (Fenoxycarb) und 63,9 % (Pirimicarb).

Tab. 4.17 Wirkstoffspezifische dermale Belastung mit Anmischen

Wirkstoff		Expositionszeit (h)	dermale Gesamtbelastung (µg)	dermale Händebelastung (µg)	D^{tol} -Wert [mg/Person × Tag]
organische Phosphorsäureester					
Fenthion	- Mittelwert - Messungen (n) - St.abw.	6,4 8 1,70	940,2 7 792,53	15,6 6 15,79	4,2
Oxydemeton-Methyl	- Mittelwert - Messungen (n) - St.abw.	4,7 15 3,08	2.401,8 10 3.847,95	5,3 8 7,11	2,8
Parthion-Methyl	- Mittelwert - Messungen (n) - St.abw.	4,2 60 2,86	1012,7 35 2.913,18	15,2 32 23,37	8,4
Phosalon	- Mittelwert - Messungen (n) - St.abw.	4,9 5 3,09	1.253,1 4 833,76	44,0 4 51,82	35

Wirkstoff		Expositionszeit (h)	dermale Gesamtbelastung (µg)	dermale Händebelastung (µg)	D ^{tol} -Wert [mg/Person × Tag]
Carbamate					
Benomyl	- Mittelwert	4,7	1.563,8	8,5	70.000
	- Messungen (n)	8	5	4	
	- St.abw.	3,11	2.998,36	7,76	
Fenoxycarb	- Mittelwert	7,7	145,5	0,0	2240
	- Messungen (n)	1	1	1	
	- St.abw.	-	-	-	
Pirimicarb	- Mittelwert	5,2	54,4	34,8	4900
	- Messungen (n)	7	5	5	
	- St.abw.	2,81	43,45	47,98	
Dithiocarbamate					
Mancozeb	- Mittelwert	5,3	3.353,3	15,4	140
	- Messungen (n)	47	29	23	
	- St.abw.	3,51	3.950,82	15,88	
Metiram	- Mittelwert	7,1	2.248,7	4,4	28.000
	- Messungen (n)	5	5	5	
	- St.abw.	1,66	985,51	8,73	

Die Kontrolle des Arbeitsschutzes zeigte, dass bei 23 Messungen (23 %) jeweils Schutzanzüge und bei 77 Messungen (77 %) ein Hemd und eine Hose getragen wurden (Tabelle 4.18). Die dermale Gesamtbelastung bei Schutzanzugträgern lag bei 1353,8 µg. Um das 1,3-fache höher (1867,9 µg) waren die dermalen Konzentrationen, wenn der Anwender mit einem Hemd und einer Hose bekleidet war.

Bei 52 Messungen (61,9 %) erfolgte das Anmischen der Spritzbrühe ohne Handschuhe. Die dermale Belastung der Hände betrug 18,6 µg. Sie lag somit um das 1,4-fache höher gegenüber dem Gebrauch von Handschuhen (12,9 µg).

Tab. 4.18 Individuell praktizierter Arbeitsschutz mit Anmischen

dermale Gesamtbelastung (µg)	Kleidung		Handschuhe			
	Arbeitsschutzanzug	Hemd und Hose	Handschuhe beim Anmischen	keine Handschuhe beim Anmischen	mischt nicht selbst an	Kontrolle Mulchen ohne PSM Ausbringung
- Mittelwert	1.353,8	1.867,9	12,9	18,6	0,0	0,5
- Messungen (n)	23	77	32	52	2	1
- St.abw.	1.899,4	3.284,4	16,9	27,5	0,0	-

4.7.4 Kontrolleur, Pflanzenschutzverantwortlicher

Es finden sich zwei Wirkstoffe aus der Gruppe der Dithiocarbamate, die in drei Messungen bestimmt wurden (Tabelle 4.19). Die mittleren Expositionszeiten lagen zwischen 9,0 (Mancozeb) und 12,0 Stunden (Metiram). Die dermale Gesamtbelastung befand sich in einem Bereich von 389,9 µg (Mancozeb) bis 3.034,3 µg (Metiram). Die jeweiligen wirkstoffspezifischen D^{tol} -Grenzen wurde nicht überschritten. Mancozeb erreichte mit 389 µg in der dermalen Gesamtkonzentration rund 0,27 % des zulässigen D^{tol} -Wertes. Den kleinsten Anteil (3.034 µg) erreichte Metiram mit 0,01 % des D^{tol} -Wertes. Eine dermale Belastung der Hände konnte in beiden Fällen nicht quantifiziert werden (0,0 µg).

Tab. 4.19 Wirkstoffspezifische dermale Belastung bei Kontrolleuren, Pflanzenschutzverantwortlichen

Wirkstoff		Expositionszeit (h)	dermale Gesamtbelastung (µg)	dermale Händebelastung (µg)	D^{tol} -Wert [mg/Person × Tag]
Dithiocarbamate					
Mancozeb	- Mittelwert	9,0	389,9	0,0	140
	- Messungen (n)	1	1	1	
	- St.abw.	-	-	-	
Metiram	- Mittelwert	12,0	3.034,3	0,0	28.000
	- Messungen (n)	2	2	2	
	- St.abw.	1,41	1,52	0,0	

Bei den drei durchgeführten Messungen wurden jeweils einfache Hemden und Hosen getragen. Die dermale Gesamtbelastung lag bei 2.152,8 µg. Handschuhe wurden an den Messtagen nicht getragen.

4.8 Inhalative Belastung in Abhängigkeit von der Tätigkeit (Obstbau)

Die Quantifizierung der inhalativen Belastung erfolgte im Obstbau für zwei Probandengruppen, deren Tätigkeitsfeld unterschiedlich strukturiert war (Tabelle 4.20). Prinzipiell wurde die Analyse der Wirkstoffkonzentrationen im Anschluss nach der Spritzapplikation in der Traktorenkabine durchgeführt.

Bei der Gruppe der Traktoristen, die **nicht** selbst anmischen, wurden vier Wirkstoffe in 13 Messungen quantitativ nachgewiesen. Die Traktoristen waren durchschnittlich zwischen 4,8 (Fenoxycarb) und 10,0 Stunden (Metiram) in der Traktorenkabine mit den

Pestiziden exponiert. Die inhalative Belastung lag zwischen 0,0 µg/m³ (Fenoxycarb) und 26,3 µg/m³ (Propoxur).

Bei der Gruppe der Traktoristen, die ihre Spritzbrühe selber anmischt, wurden sieben Wirkstoffe in 56 Messungen erfasst. Die Traktoristen waren zwischen 4,2 (Parathion-Methyl) und 7,7 Stunden (Fenoxycarb) in der Traktorenkabine mit den Pestiziden exponiert. Die inhalative Belastung lag zwischen 0,0 µg/m³ (Metiram) und 22,5 µg/m³ (Mancozeb). Die wirkstoffspezifischen MAK-Grenzen wurden weder erreicht noch überschritten.

Tab.4.20 Luftkonzentrationen bei Traktoristen

Wirkstoff		Traktoristen ohne Anmischen		Traktoristen mit Anmischen		MAK-Wert (mg/m ³)
		Expos.-zeit (h)	Luft-konz. (mg/m ³)	Expos.-zeit (h)	Luft-konz. (mg/m ³)	
organische Phosphorsäureester						
Fenthion	- Mittelwert	-	-	6,4	0,008	0,2
	- Messungen (n)	-	-	8	3	
	- St.abw.	-	-	1,70	5,58	
Oxydemeton-Methyl	- Mittelwert	-	-	4,7	0,0008	-
	- Messungen (n)	-	-	15	8	
	- St.abw.	-	-	3,08	2,20	
Parathion-Methyl	- Mittelwert	-	-	4,2	0,0004	0,2
	- Messungen (n)	-	-	60	18	
	- St.abw.	-	-	2,86	1,01	
Phosalon	- Mittelwert	-	-	4,9	-	-
	- Messungen (n)	-	-	5	-	
	- St.abw.	-	-	3,09	-	
Carbamate						
Benomyl	- Mittelwert	-	-	4,7	0,0005	-
	- Messungen (n)	-	-	8	4	
	- St.abw.	-	-	3,11	0,15	
Fenoxycarb	- Mittelwert	4,8	0,0	7,7	-	-
	- Messungen (n)	6	2	1	-	
	- St.abw.	3,82	-	-	-	
Pirimicarb	- Mittelwert	-	-	5,2	0,0005	2,0
	- Messungen (n)	-	-	7	5	
	- St.abw.	-	-	2,81	0,88	
Propoxur	- Mittelwert	5,1	0,026	-	-	-
	- Messungen (n)	6	5	-	-	
	- St.abw.	2,79	17,48	-	-	

Wirkstoff		Traktoristen ohne Anmischen		Traktoristen mit Anmischen		MAK-Wert (mg/m ³)
		Expos.-zeit (h)	Luft-konz. (mg/m ³)	Expos.-zeit (h)	Luft-konz. (mg/m ³)	
Dithiocarbamate						
Mancozeb	- Mittelwert	5,0	0,0007	5,3	0,022	-
	- Messungen (n)	7	2	47	16	
	- St.abw.	4,70	-	3,51	43,44	
Metiram	- Mittelwert	10,0	0,0013	7,1	0,0	-
	- Messungen (n)	12	4	5	2	
	- St.abw.	2,36	2,30	1,66	-	
Pyrethroide						
Deltamethrin	- Mittelwert	-	-	1,6	-	-
	- Messungen (n)	-	-	4	-	
	- St.abw.	-	-	3,25	-	

4.9 Einfluss klimatischer Faktoren (Wetter und Temperaturen)

Insbesondere im saisonal abhängigen Obstbau stellt sich die Frage hinsichtlich des Einflusses von Temperatur/Wetter auf die dermale und inhalative Belastung.

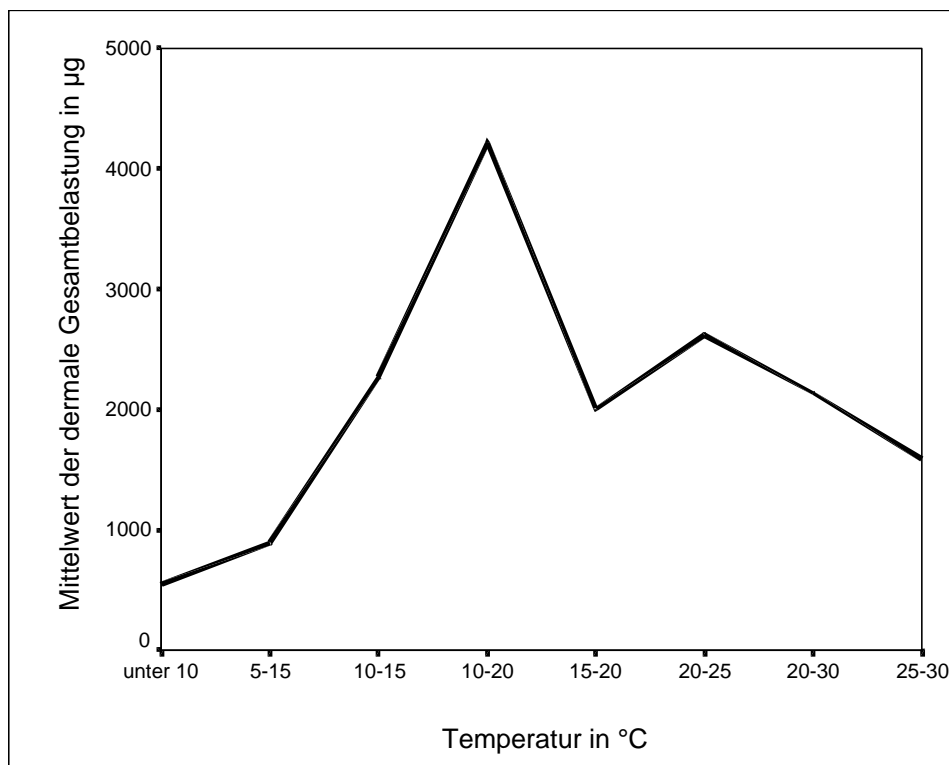


Abb. 4.7 Temperatureinfluss auf die dermale Gesamtbelastung im Obstbau

Die Messungen der dermalen und inhalativen Belastung erfolgten bei Temperaturen von 5 °C bis 30 °C (Abb. 4.7 bis 4.10). Niedrige dermale Belastungen ($549,6 \mu\text{g}$) wurden bei Temperaturen von unter 10 °C auf dem Freiland ermittelt. Es stellt sich in der Abbildung 4.7 ein Doppelgipfel mit hohen Konzentrationen zwischen 10 und 20 °C sowie 20 und 25 °C dar. Die maximale dermale Belastung ($4.211,4 \mu\text{g}$) wurden bei Temperaturwerten von 10 bis 20 °C messanalytisch erfasst (Abb. 4.7).

Die Wirkstoffkonzentrationen in der Raumluft der Traktorenkabine (inhalative Belastung) waren bei Temperaturen von 20 bis 25 °C am geringsten ($0,335 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Die höchsten Werte ($14,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) wurden bei Temperaturen zwischen 5 und 15 °C erfasst.

Die Abbildung 4.8 stellt den Verlauf der inhalativen Wirkstoffkonzentration von Dithiocarbamat bei sich verändernden Temperaturbereichen, in der Raumluft (Traktorenkabine) dar.

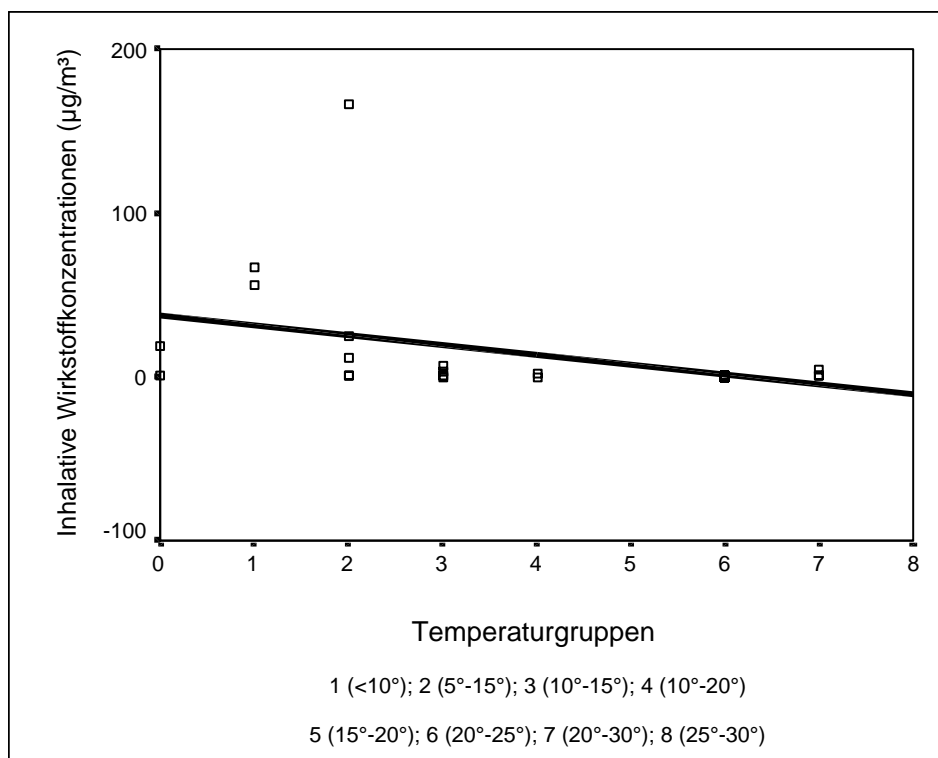


Abb. 4.8 Korrelation zwischen der Temperatur (°C) und der inhalativen Gesamtbelastung ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) im Obstbau bei Dithiocarbamatexposition

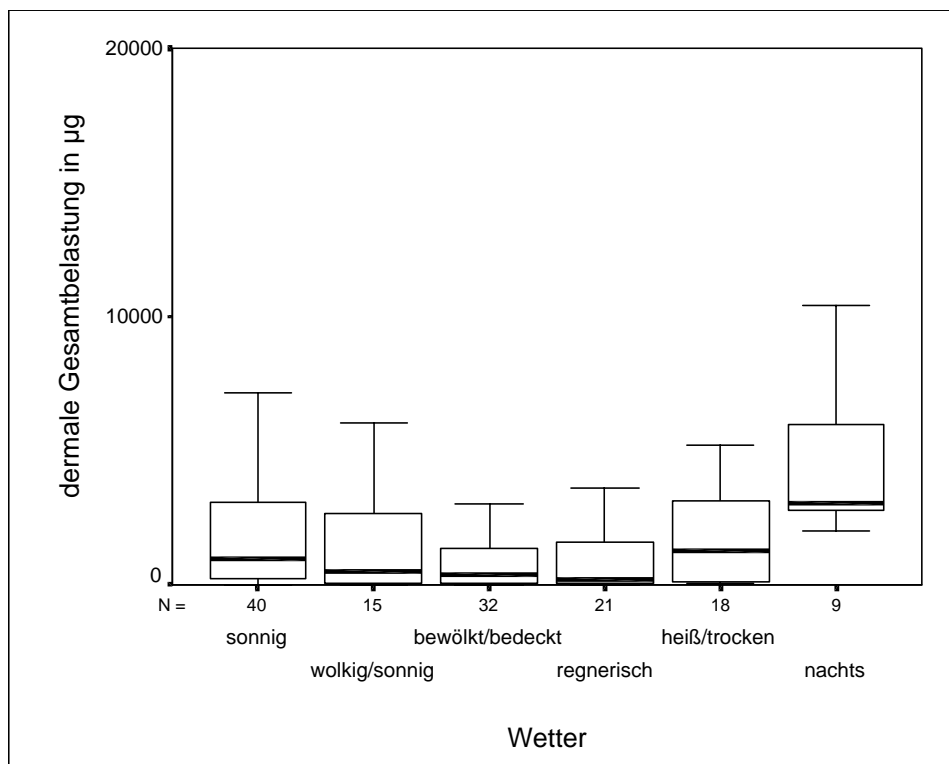


Abb. 4.9 Wettereinfluss auf die dermale Belastung (µg) im Obstbau

Ähnlich der Temperatur, so zeigen auch die unterschiedlichen Wettersituationen verschieden hohe Belastungswerte (Abb. 4.9-4.10).

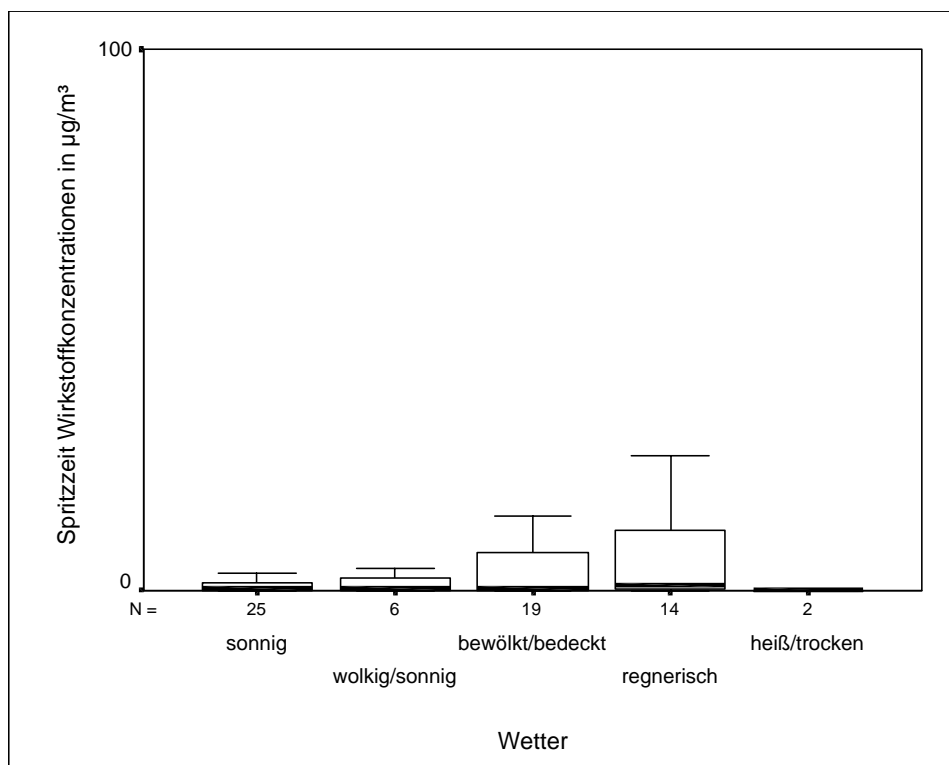


Abb. 4.10 Wettereinfluss auf die inhalative Belastung (µg/m³) im Obstbau

Eine geringe dermale Belastung ($1.143,8 \mu\text{g}$) konnte bei Regenwetter bestimmt werden. Maximale dermale Konzentrationen ($4.628,1 \mu\text{g}$) wurden nach der Spritzapplikation während der Nacht erfasst (Abb. 4.9). Während wolziger und sonniger Wetteremissionen (Abb. 4.10) wurden niedrige inhalative Belastungen ($1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) beobachtet. Reziprok zur dermalen Belastung verhält sich das Regenwetter in Bezug auf die inhalative Belastung. Es wurden hier die höchsten Belastungswerte quantitativ nachgewiesen ($19,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

4.10 Verlaufsanalysen zur dermalen Gesamtbelastung 1995 bis 1997

4.10.1 Obstbau

Die Abbildung 4.11 spiegelt den Verlauf der dermalen Gesamtkonzentration während des Studienverlaufes im Obstbau wider. Die Tendenz der dermalen Gesamtbelastung über die Jahre ist deszendierend. Im ersten Untersuchungsjahr wurde eine dermale Gesamtbelastung von $2.996,1 \mu\text{g}$ quantifiziert, 1996 lag sie bei $2.089,1 \mu\text{g}$ und 1997 bei $1.418,5 \mu\text{g}$. Nach Beendigung der Studie ist in etwa eine Halbierung gegenüber des Ausgangswertes ($2.996,1 \mu\text{g}$) zu beobachten.

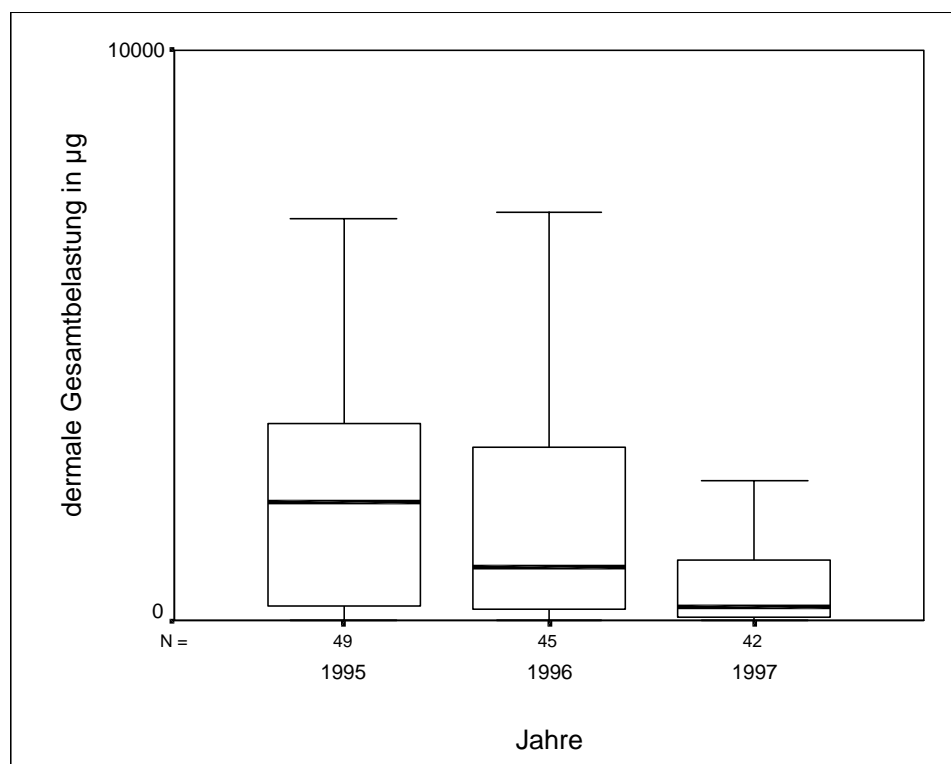


Abb. 4.11 Dermale Gesamtbelastung (μg) im Obstbau im Verlauf

Im gruppenspezifischen Ranking wurde für die organischen Phosphorsäureester 1995 eine dermale Gesamtbelastung von 1.346,3 µg bestimmt. 1996 erfolgte ein Anstieg auf 2.094,4 µg. Am Ende der Studie (1997) wurde ihre dermale Belastung mit 481,8 µg quantifiziert. Sie entsprach somit noch ein Drittel der Ausgangskonzentration gegenüber dem Beginn der Studie (Abb. 4.12). Carbamate wurde 1996 erstmalig mit einer dermalen Gesamtbelastung von 1.168,6 µg messanalytisch erfasst. Im letzten Untersuchungsjahr waren es 680,6 µg, was einer Abnahme um ca. 40 % entspricht.

Für Dithiocarbamate wurde 1995 eine dermale Gesamtbelastung von 4.455,6 µg bestimmt. 1996 waren es 2.617,8 µg. 1997 lag die dermale Gesamtkonzentration bei 3561,4 µg, was in etwa einer Abnahme um ein Fünftel im Vergleich zum Studienanfang entspricht.

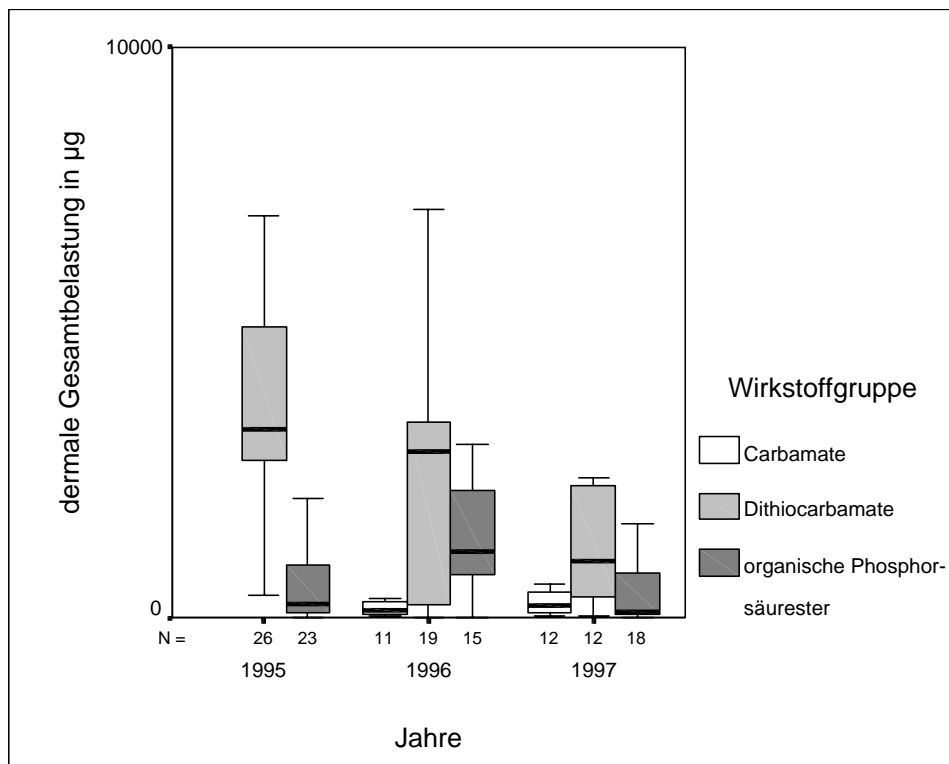


Abb. 4.12 Dermale Gesamtbelastung (µg) der Stoffgruppen im Verlauf (Obstbau)

Die mittels der Handabwaschungen bestimmte dermale Belastung der Hände im Obstbau weist eine kontinuierlich ansteigende Tendenz über den Studienzeitraum hinweg auf (Abb. 4.13). Sie verhält sich somit reziprok gegenüber der dermalen Gesamtbelastung. Im ersten Studienjahr wurde eine dermale Handbelastung von 11,1 µg messanalytisch erfasst. 1996 lag sie bei 17,5 µg. Im letzten Untersuchungsjahr wurden Belastungswerte um 17,0 µg gemessen, was in etwa dem 1,5-fachen des Ausgangswertes (11,1 µg) entspricht.

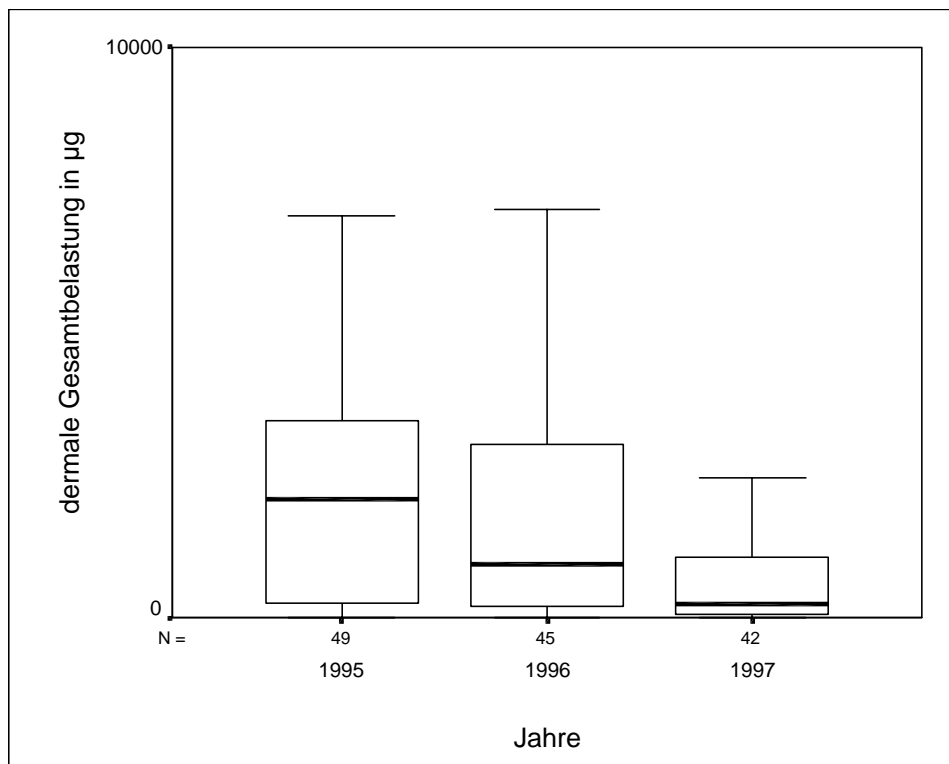


Abb. 4.13 Dermale Belastung (μg) der Hände im Verlauf (Obstbau)

Bei den organischen Phosphorsäureestern lagen die erfassten Konzentrationen mittels Handabwaschung 1995 bei $13,9 \mu\text{g}$ (Abb. 4.14). 1996 sank die Belastung auf $8,2 \mu\text{g}$ ab. 1997 wurde die Belastung mit $23,2 \mu\text{g}$ bestimmt. Sie war somit um das 1,6-fache höher gegenüber dem Studienbeginn. Die Carbamate zeigten 1996 eine Belastung von $21,6 \mu\text{g}$, 1997 wurde sie mit $9,9 \mu\text{g}$ ermittelt, was einem Abfall gegenüber des Ausgangswertes von 54 % entspricht.

Für Dithiocarbamate wurde 1995 eine dermale Belastung der Hände von $8,8 \mu\text{g}$ bestimmt. Im zweiten Jahr erhöhte sich dieser Wert auf $21,5 \mu\text{g}$. Im letzten Jahr wurde eine Belastung der Hände von $9,9 \mu\text{g}$ ermittelt. Somit lag der Wert ($9,9 \mu\text{g}$) um etwa 10 % höher als noch zu Studienbeginn ($8,8 \mu\text{g}$).

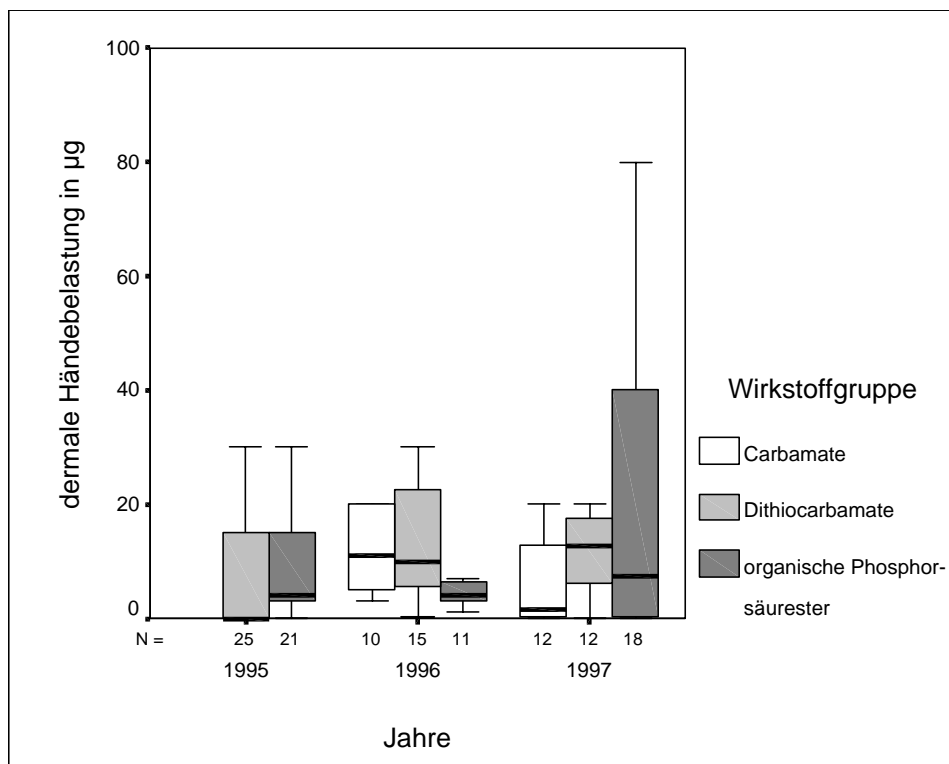


Abb. 4.14 Dermale Belastung (μg) der Hände durch die Stoffgruppen im Verlauf (Obstbau)

4.10.2 Gewächshaus

Im Gewächshaus wurde 1995 eine dermale Gesamtbelastung von $4.310,6 \mu\text{g}$ bestimmt. Im Folgejahr 1996 waren es $2.585,8 \mu\text{g}$. 1997 wurde mit $16.930,5 \mu\text{g}$ eine ca. 4-fach höhere Konzentration, gegenüber dem Ausgangswert am Studienbeginn, messanalytisch quantifiziert.

Für die verschiedenen Stoffgruppen ergab sich bei den organischen Phosphorsäureestern 1996 eine dermale Gesamtbelastung von $3.991,4 \mu\text{g}$. 1997 lag sie bei $16.930,5 \mu\text{g}$, was dem 4-fachen des Vorwertes entsprach. Für die Carbamate wurde 1995 eine dermale Gesamtbelastung von $6.466,0 \mu\text{g}$ ermittelt. 1996 kam es zu einer Halbierung des Wertes auf $3.147,1 \mu\text{g}$.

Die Dithiocarbamate wiesen 1996 eine Gesamtbelastung von $1.703,2 \mu\text{g}$ auf. Gleich den Dithiocarbamaten wurden Pyrethroide während der Studie nur 1996 erfasst. Die quantitativ bestimmte Konzentration der Pyrethroide lag 1996 bei $427,9 \mu\text{g}$.

Das Procedere der quantitativen Handabwaschungen erfolgte im Gewächshaus ab dem Jahr 1996. Die Tendenz der manuellen Belastung im Gewächshaus ist über die Jahre hinweg deszendierend. 1996 lag die Belastungen bei den Handabwaschungen bei $55,5 \mu\text{g}$, 1997 wurde eine Belastung von $15,0 \mu\text{g}$ bestimmt, was in etwa ein Viertel des Ausgangswertes entsprach. Bei den Stoffgruppen wiesen die organischen Phosphor-

säureester eine Abnahme der manuellen Belastung von 143,3 μg (1996) auf 15,0 μg (1997) auf, was somit noch ein Zehntel des Ausgangswertes von 1996 war. Bei den Carbamaten lag 1996 die dermale Kontamination der Hände bei 20,8 μg . Für die Dithiocarbamate wurde 1996 eine Belastung von 7,0 μg bestimmt.

4.10.3 Wirkstoffspektrum für die jeweiligen Tätigkeitsbereiche im Verlauf (Obstbau)

In den Abbildungen 4.15 bis 4.17 sind die im Freiland bei den verschiedenen Tätigkeitsbereichen messanalytisch erfassten Wirkstoffgruppen im Verlauf graphisch dargestellt.

Für die Arbeiter auf den Mischstationen (Abb. 4.15) wurden Carbamate (Fenoxycarb, Propuxur), Dithiocarbamate (Mancozeb, Metiram), und Pyrethroide (Deltamethrin) quantitativ erfasst. Bei Traktoristen, denen die Spritzbrühe (Abb. 4.16) angefertigt wurde, konnten Carbamate (Fenoxycarb, Propoxur) und Dithiocarbamate (Mancozeb, Metiram) messanalytisch nachgewiesen werden.

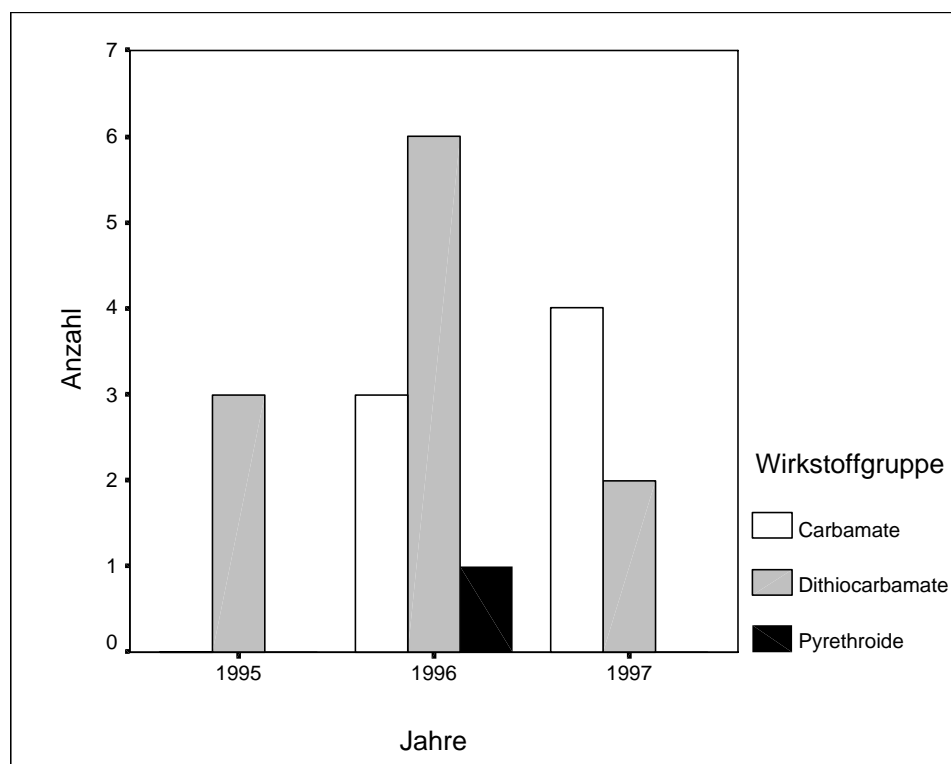


Abb. 4.15 Wirkstoffeinsatz auf der Mischstation im Verlauf

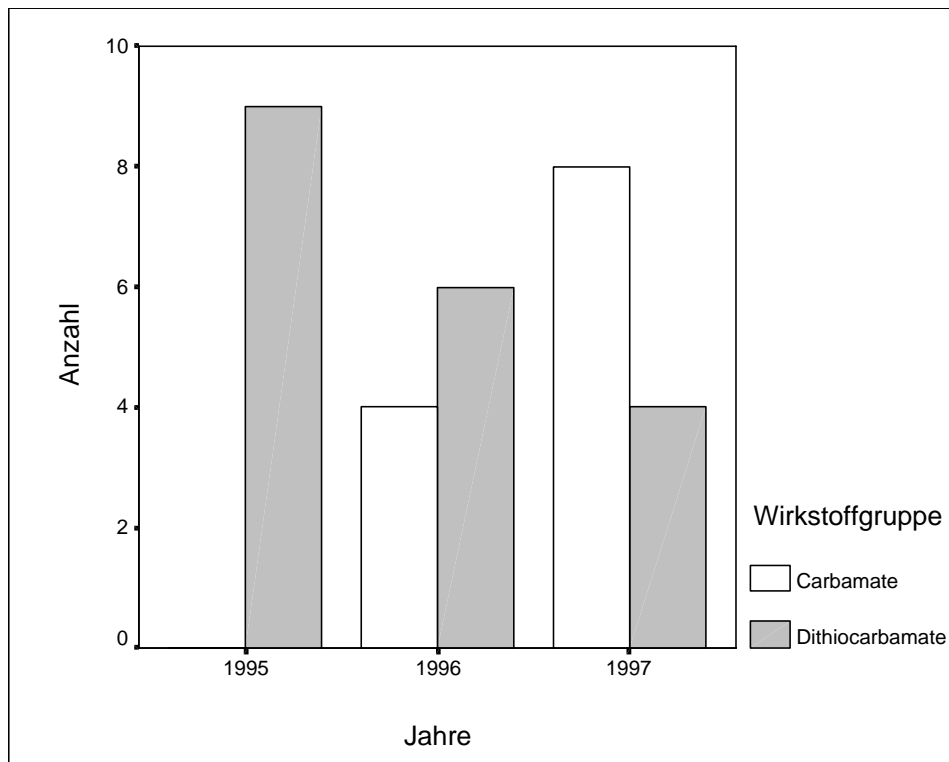


Abb. 4.16 Wirkstoffeinsatz bei Traktoristen ohne Anmischen im Verlauf

Für Traktoristen die ihre eigene Spritzbrühe anmischen (Abb. 4.17), wurden Wirkstoffe aus den Gruppen der organische Phosphorsäureester, Carbamate, Dithiocarbamate, sowie Pyrethroide nachgewiesen. Der größte Anteil der bestimmten Wirkstoffe kam aus der Gruppe der organischen Phosphorsäureester (Parathion-Methyl) sowie den Dithiocarbamaten (Mancozeb).

Der quantitative Nachweis (Abb. 4.18) der organischen Phosphorsäureester konnte über den gesamten Studienraum relativ konstant erfolgen. 1995 betrug die dermale Gesamtbelastung 1.346,3 µg. Ein deutlicher Anstieg wurde 1996 nachgewiesen (2.094,4 µg). Eine Deszendenz von ungefähr zwei Drittel gegenüber dem Ausgangswert (1.346,3 µg) konnte 1997 mit 481,9 µg erfasst werden. Der Nachweis der Carbamate gelang ab dem Jahr 1996. In diesem Jahr lag die dermale Gesamtbelastung bei 897,3 µg. Im nachfolgenden Jahr waren es noch 80,3 µg, was ca. einem Zehntel des Vorjahreswertes entspricht.

Bei Dithiocarbamaten konnte im Verlauf der Studie eine sinkende Tendenz beobachtet werden. 1995 lag die gemessene dermale Gesamtbelastung bei 5.265,8 µg. 1996 wurde sie mit 2.482,6 µg bestimmt. Im letzten Jahr entsprach sie mit 753,8 µg in etwa einem Siebentel der Ausgangskonzentration.

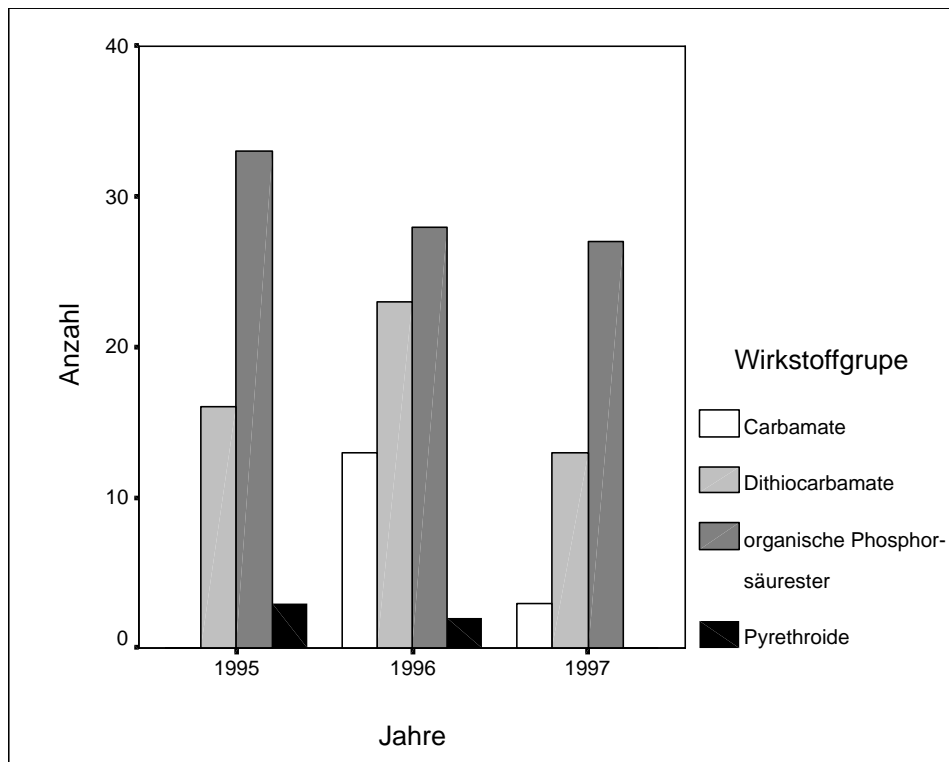


Abb. 4.17 Wirkstoffeinsatz bei Traktoristen mit Anmischen im Verlauf

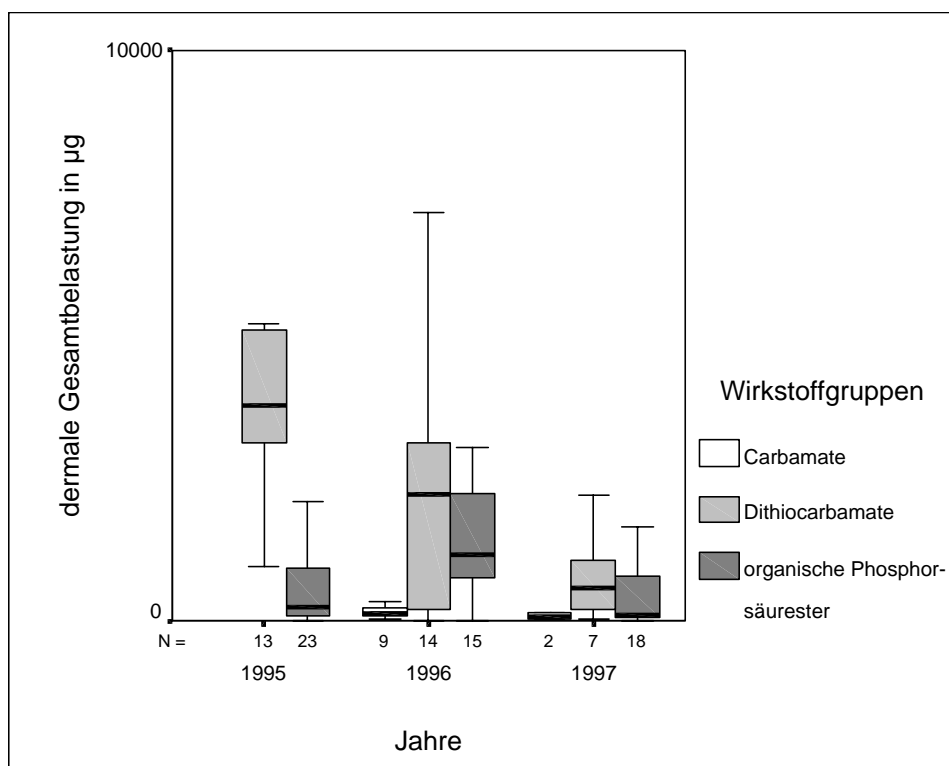


Abb. 4.18 Dermale Gesamtbelastung bei Traktoristen mit Anmischen im Verlauf

Bei Kontrolleuren und Pflanzenschutzverantwortlichen gelang der messanalytische Nachweis 1995 von Dithiocarbamaten (Mancozeb, Metiram). 1997 konnten Rückstandsmengen von Carbamaten nachgewiesen werden.

4.10.4 Persönliche Schutzausrüstung in Abhängigkeit von der Tätigkeit im Verlauf (Obstbau)

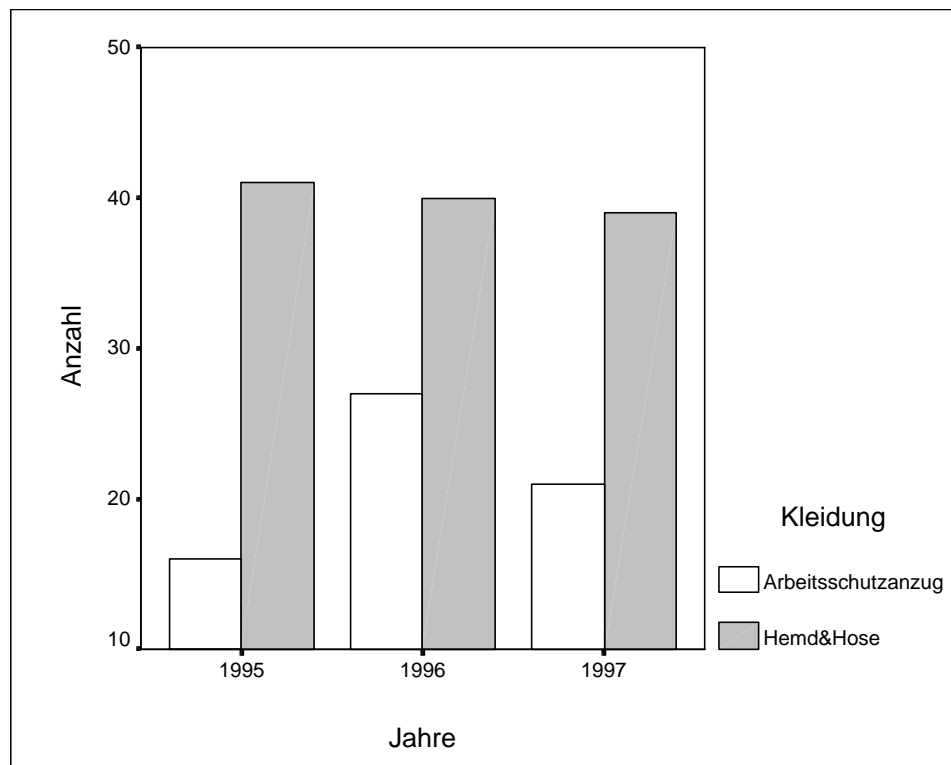


Abb. 4.19 Arbeitsschutzkleidung

Die Abbildungen 4.19 bis 4.21 stellen den quantitativ genutzten Arbeitsschutz (mit und ohne Standardschutzanzug) der Probanden im Obstbau und Gewächshaus dar. 1995 trugen die Arbeiter an 41 Messtagen (72,0 %) Hemd und Hose, dem gegenüber stehen 16 Messtage (28,0 %), an welchen die empfohlenen Schutzanzüge angezogen wurden. Im zweiten Untersuchungsjahr wurden an 40 Messtagen (59,7 %) erneut einfache Hemden und Hosen getragen, gegenüber 27 Messtagen (40,2 %), an denen Arbeitsschutzanzüge getragen wurden. 1997 trugen an 39 Messtagen (65 %) die Angestellten einfache Hemden und Hosen. An 21 Messtagen (35 %) waren sie mit den Schutzanzügen bekleidet.

Bei den Arbeitern auf der Mischstation wurden kontinuierlich Schutzanzüge an den Messtagen getragen.

Traktoristen die **ohne** Anmischen arbeiteten, fallen gegenüber Arbeitern auf der Mischstation durch ein uneinheitliches Bild im Arbeitsschutz auf. Neben dem Standardanzug kamen häufig einfache Hemden und Hosen zum Einsatz. 1995 trugen die Arbeiter an sieben Messtagen (77,7 %) gewöhnliche Hemden und Hosen. An zwei Messtagen (22,3 %) waren sie mit Schutzanzügen bekleidet.

1996 wurde jeweils an zwei Messtagen mit normalen Hemden und Hosen sowie mit Schutzanzügen gearbeitet. Im letzten Jahr zeigte sich ein ähnliches Verhalten wie 1995, so trugen die Arbeiter an neun Messtagen (75,0 %) einfache Hemden und Hosen. An drei Messtagen (25,0 %) waren sie mit den arbeitsschutztechnisch empfohlenen Schutzanzügen bekleidet (Abb. 4.20).

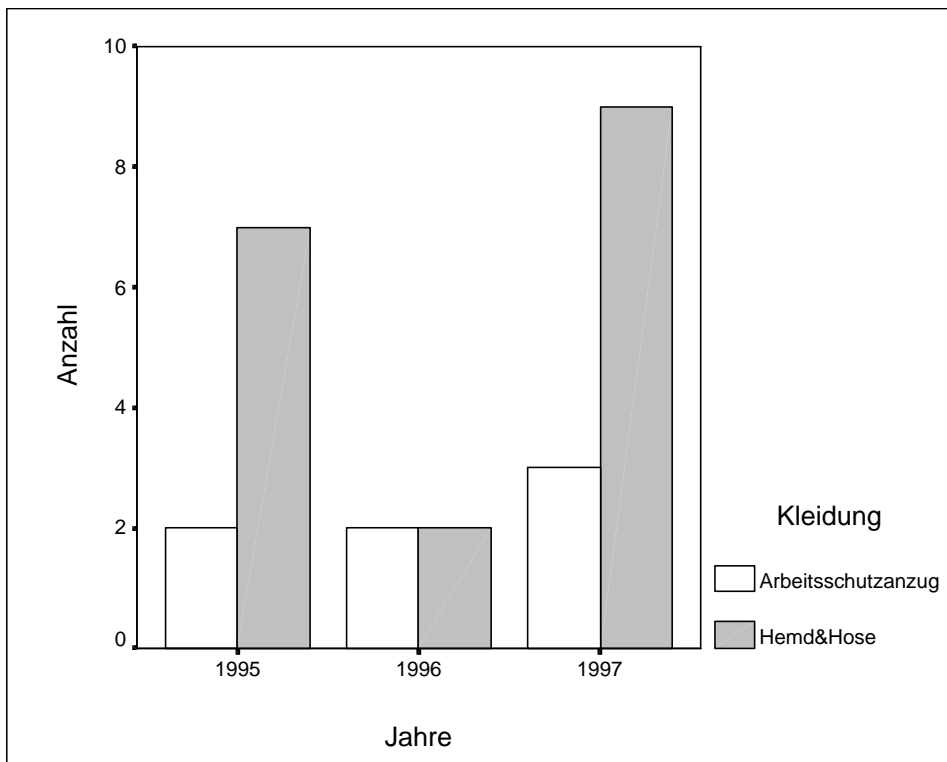


Abb. 4.20 Arbeitsschutz der Traktoristen, die **nicht** selbst anmischen

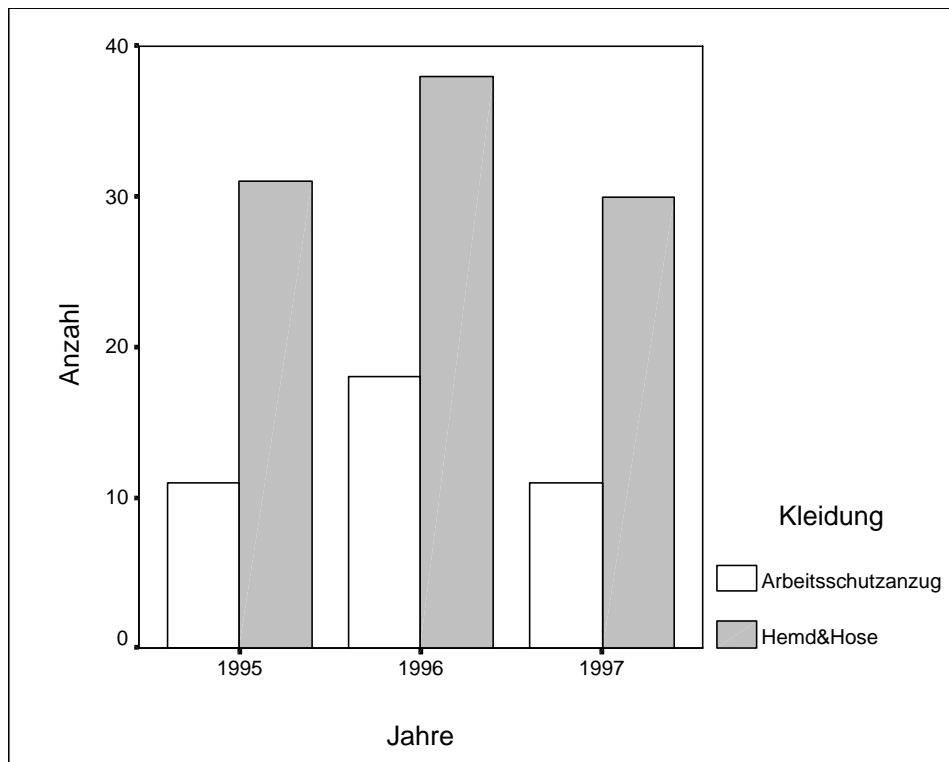


Abb. 4.21 Arbeitsschutz der Traktoristen, die selbst anmischen

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den Traktoristen, die selbst anmischen (Abb. 4.21). An 31 Messtagen (73,3 %) trugen die Arbeiter einfache Hemden und Hosen und an elf Messtagen (26,1 %) waren sie mit Schutzanzügen bekleidet. 1996 waren es 38 Messtage (67,8 %), an denen mit Hemd und Hose gearbeitet wurde, gegenüber 18 Messtagen (32,1 %) mit Schutzanzügen. 1997 trugen die Arbeiter an 30 Messtagen (73,1 %) gewöhnliche Hemden und Hosen. Mit Schutzanzügen bekleidet waren sie an elf Messtagen (26,8 %).

Kontrolleure kleideten sich 1995 an den drei erfassten Messtagen mit einem Hemd und einer Hose. An einem dokumentierten Messtag 1997 waren sie mit einem Schutzanzug bekleidet.

Das Arbeitsschutzverhalten im Gewächshaus (Abb. 4.22) wurde 1996 und 1997 geprüft. 1996 trug der Arbeiter an 17 Messtagen (89,4 %) ein einfaches Hemd mit Hose gegenüber zwei Messtagen (10,6 %), an denen Schutzanzüge angelegt wurden. 1997 war der Proband an drei Messtagen nur mit Hemd und Hose bekleidet.

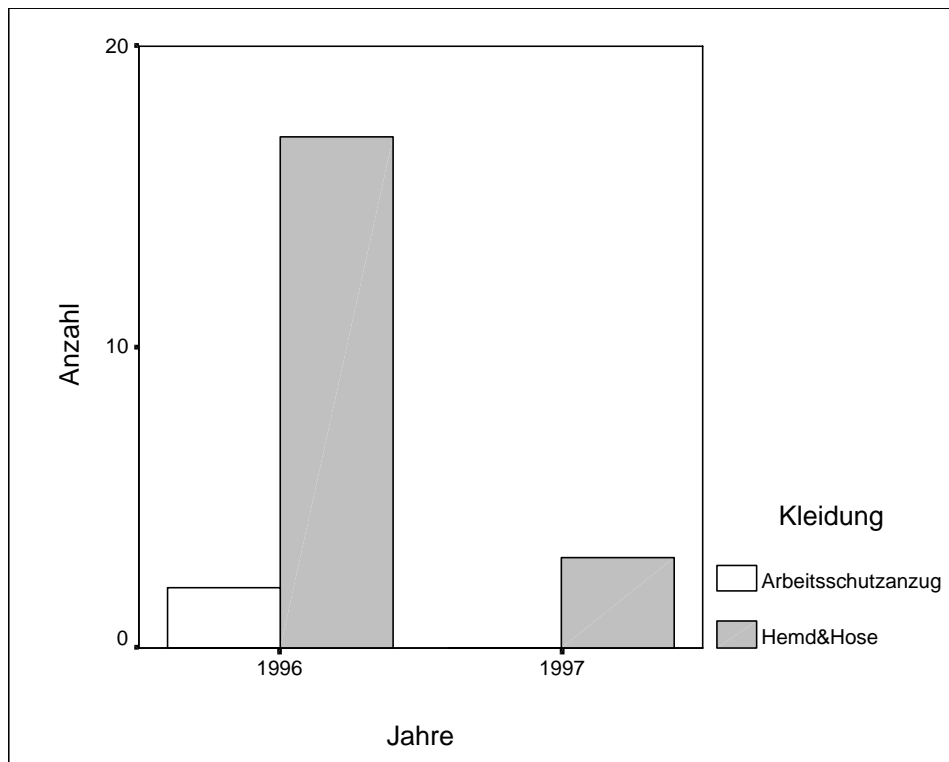


Abb. 4.22 Arbeitsschutz im Gewächshaus

4.11 Untersuchung zur internen Belastung (Urinbiomonitoring)

Mit den uns zur Verfügung stehenden Urinmesswerten kamen wir zu folgenden Ergebnissen. Die von unseren Studienteilnehmern (Gewächshaus, Obstbau) gewonnenen Urinproben (24 h-Sammelurin) wurden zur Analyse an die Arbeitsgruppe in Erlangen gesandt. Hier erfolgte die weiter gehende Analyse auf spezifische Parameter der Wirkstoffe (Biologisches Monitoring). Im Anschluss daran erfolgte die Auswertung und der Vergleich der Proben mit Urinproben einer nicht exponierten Kontrollgruppe.

Organische Phosphorsäureester wurden im Obstbau und im Gewächshaus eingesetzt (Tab 4.21). Die Daten aus dem Obstbau stammen von 1995 bis 1997. Im Gewächshaus wurden die Urinproben erst ab dem letzten Studienjahr (1997) untersucht. Die Proben wurden auf die Hauptmetabolite (DMP, DEP, DMTP, DETP, DMDTP und DEDTP) der organische Phosphorsäureester hin analysiert.

Tab. 4.21 Metaboliten im Urin nach organischer Phosphorsäureesterapplikation (µg/g Kreatinin)

		DMP	DEP	DMTP	DETP	DMDTP	DEDTP
Obstbau	- Mittelwert	216,0	9,1	84,4	8,26	2,85	44,1
	- Messungen (n)	66	57	59	20	35	5
	- Median	116,1	3,4	34,9	1,8	1,4	11,6
	- Minimum	13,3	1,0	5,5	0,7	0,7	1,5
	- Maximum	2292,2	148,9	1555,1	62,3	24,4	104,6
Gewächshaus	- Mittelwert	201,5	5,3	98,8	8,5	15,6	
	- Messungen (n)	10	10	9	4	9	
	- Median	114,6	3,35	111,1	4,2	15,7	
	- Minimum	23,9	1,1	28,9	0,9	1,7	
	- Maximum	646,2	22,1	197,7	24,7	25,8	

Die Metaboliten der Carbamate wurden im Obstbau 1996 und 1997, im Gewächshaus nur im Jahre 1996 quantifiziert (Tab. 4.22). Die Proben wurden hinsichtlich der Hauptmetaboliten (2-IPP, DADP, MADP und ADP) der Carbamate analysiert.

Tab. 4.22 Metaboliten im Urin nach Carbamatapplikation (µg/g Kreatinin)

		2-IPP	DADP	MADP	ADP
Obstbau	- Mittelwert	263,7	1,0	24,4	8,2
	- Messungen (n)	9	5	5	5
	- Median	138,0	0,8	24,0	10,0
	- Minimum	22,0	0,5	18,0	2,0
	- Maximum	1144,0	1,9	34,0	12,0
Gewächshaus	- Mittelwert	275,6			
	- Messungen (n)	5			
	- Median	224,0			
	- Minimum	83,0			
	- Maximum	534,0			

Dithiocarbamate wurden im Obstbau 1995 bis 1997, im Gewächshaus nur 1996 bestimmt (Tab 4.23). Es kam der Metabolit TTCA zur Auswertung.

Tab. 4.23 Metaboliten im Urin nach Dithiocarbamatapplikation ($\mu\text{g/g}$ Kreatinin)

		TTCA
Obstbau	- Mittelwert	60,34
	- Messungen (n)	68
	- Median	36,8
	- Minimum	0,8
	- Maximum	514,4
Gewächshaus	- Mittelwert	23,8
	- Messungen (n)	6
	- Median	15,8
	- Minimum	2,1
	- Maximum	77,3

Pyrethroide wurden im Obstbau und im Gewächshaus eingesetzt (Tab 4.24). Die Daten wurden 1996 analysiert. Der Urin wurde 24 h gesammelt von den Personen die mit Cypermethrin und Deltamethrin exponiert gewesen waren. Die Proben wurden auf die Hauptmetabolite (cis-Cl₂CA, trans-Cl₂CA, Br₂CA und 3-PBA) der Pyrethroide hin untersucht.

Tab. 4.24 Metaboliten im Urin nach Pyrethroidapplikation ($\mu\text{g/g}$ Kreatinin)

		cis-Cl₂CA	trans-Cl₂Ca	Br₂CA	3-PBA
Obstbau	- Mittelwert	0,0	0,12	0,0	0,1
	- Messungen (n)	3	3	3	3
	- Median	0,0	0,12	0,0	0,0
	- Minimum	0,0	0,0	0,0	0,0
	- Maximum	0,0	0,35	0,0	0,3
Gewächshaus	- Mittelwert	2,3	5,1	0,62	8,02
	- Messungen (n)	5	5	5	5
	- Median	1,15	2,12	0,47	3,14
	- Minimum	0,49	0,62	0,38	0,51
	- Maximum	4,72	10,64	1,32	25,95

5 Diskussion

5.1 Studiendesign und Erfassung der Exposition

Im Rahmen des Verbundprojektes „Untersuchung zur Belastung und Langzeitwirkung beruflicher Pflanzenschutzmittelexpositionen“ erfolgte im Jenaer Teilprojekt C „Untersuchungen zur Exposition und zum Gesundheitszustand von langjährigen PSM-Anwendern“ eine Follow up-Studie über drei Jahre. Es erfolgten in diesem Rahmen die Entwicklung neuer analytischer Verfahren (Erlangen) für das biologische Monitoring sowie die Erfassung der internen und externen Exposition durch die Arbeitsgruppen in Greifswald und Jena.

Unser Teilprojekt wurde in landwirtschaftlichen Klein- und Mittelbetrieben der Region Erfurt durchgeführt. Relevant im Zusammenhang mit der Exposition ist die Betriebsgröße. Bei steigender Betriebsgröße (ha) sinkt die jeweilige Aufwandsmenge je kg/ha. Ein Zusammenschluss mehrerer kleinerer Anbaugebiete könnte somit einen wirtschaftlicheren, effizienteren und belastungsärmeren Anbau ermöglichen (HILDEBRANDT 1990). LONSWAY et al. (1997) führten ebenfalls eine prospektive Kohortenstudie auf Farmen lokaler Tabakpflanzler in Kentucky über den Zeitraum von zwei Jahren (1994/1995) durch. Als „worst case“-Studie erfolgte in den Niederlanden durch DERK et al. 1992 eine Untersuchung hinsichtlich der dermalen Exposition in Gewächshäusern. Es waren 18 Farmen (à 0,8 ha) involviert, auf denen im Durchschnitt vier Arbeiter beschäftigt waren.

Um die Garantie der wissenschaftlichen Auswertung und Nutzung der Studie zu gewährleisten, war die kontinuierliche Compliance sämtlicher Teilnehmer/Exponierten unabdingbar. Die Probandencompliance war hinsichtlich der unzureichenden Aufklärung durch die Betriebe, Motivationsdefiziten oder personeller Umstrukturierung störenden Schwankungen unterzogen. Des Weiteren müssen organisatorische und logistische Probleme in Betracht gezogen werden. Die zur Bestimmung der tatsächlichen jährlichen Exposition angefertigten Spritztagebücher konnten nur bedingt verwendet werden. Die Angaben waren leider mitunter lückenhaft und somit für eine fundierte Auswertung nur bedingt zu verwerten. Zum Teil waren auch die Angaben in Bezug auf die verwendeten und notierten Stoffgruppen im Spritztagebuch fehlerhaft. Es erfolgte der Nachweis von Metaboliten bei einigen Proben, die laut Spritztagebuch nicht erwartet werden konnten. Die Dokumentationsbücher können somit nicht als Loyalitätsgarantie angesehen werden (ANGERER et al. 1999). Ebenfalls wurden bei den

Untersuchungen von LONSWAY et al. (1997) Spritztagebücher geführt, in welchen die Expositionszeit und Wetterdaten (Luftfeuchtigkeit, Temperatur, Windstärke und Windrichtung) notiert wurden. Informationen hinsichtlich der Compliance wurden nicht erwähnt.

Die Durchführung und Organisation der Messtage erfolgten stichpunktartig, wodurch eine hohe Schwankungsbreite bei der probandenindividuellen PSM-Exposition auftrat. Die Anzahl der erfolgten Messtage differieren bei den teilnehmenden Probanden untereinander zum Teil erheblich. Für einige Angestellte wurden relativ wenige Tage mit der jeweiligen individuellen PSM-Exposition dokumentiert. Die Messtage stellen nur einen kleinen Ausschnitt der Belastung dar. Sie erfassen nicht sämtliche Tage des Jahres, an denen ein PSM-Kontakt bestand. Die tatsächliche dermale und inhalative Exposition der Beschäftigten kann somit nicht ermittelt werden. Im Verlauf der Studie zeichnete sich eine nicht unerhebliche Drop-out-Rate (Ausfallrate) der Probanden ab. Ursächlich hierfür waren unter anderem der Bildungsstand (zum Teil Teilfacharbeiter, Hilfskräfte) sowie die schlechte Motivation der Arbeiter, bedingt v.a. durch die geringe Aufwandsentschädigung. Ein einheitlicher Auswertungsmodus und Verallgemeinerungsformeln für die Studie lassen sich hierdurch nur schwer finden.

Die involvierten Probanden waren bereits im Vorfeld der Studie unterschiedlich lang mit PSM (Mittel 8,6 Jahre) während ihrer Arbeit exponiert gewesen. Der Umgang mit PSM reichte bei den Arbeitern von 1 bis 30 Jahre (Tabelle 3.2). Eine explizite Charakterisierung der erfolgten Vorexpositionen konnte auf Grund fehlender Spritztagebücher nicht getätigt werden. Zur Bestimmung der aktuellen PSM-Exposition konnte nur vereinzelt auf Spritztagebücher zurück gegriffen werden. Die an den Messtagen (April bis August) erfassten Expositionszeiten lagen zwischen drei und zwölf Stunden (Abb. 4.3 bis 4.5). Die jährliche Pestizidexposition an den Messtagen wurde bei den Probanden zwischen drei und 49 Stunden bestimmt. Teilprojekt B erfasste zwischen 1 und 983 Stunden (Mittelwert 362) im Pflanzenschutz (ANGERER et al. 1999). Aus organisatorischen Gründen konnte die Kontrolle der Exposition nur stichpunktartig erfolgen. Auf Grund dieser stichpunktartigen Messungen sowie die unterschiedlichen Messanzahlen bei den Probanden muss sich die durch Addition aller Expositionsstunden der Wirkstoffe im Nachhinein ergebene Gesamtsumme als nicht reelle Expositionsdauer für den Anwender angesehen werden.

PERGER (1984) erfasste 1982 eine durchschnittliche jährliche Exposition für Pestizid-anwender in der Landwirtschaft der Region Greifswald von ca. 230 Stunden. In einer

von 1976 bis 1978 erfolgten Untersuchung bei 131 Pestizidwerkstätigen wurden jährliche Expositionszeiten von ca. 722 Stunden erfasst (THIELE et al. 1985). HILDEBRANDT et al. (1990) ermittelten, dass Arbeiter auf einem 100 ha großen Betrieb durchschnittlich 127 h jährlich mit PSM exponiert sind. Neuere Messungen in landwirtschaftlichen Betrieben Mecklenburg-Vorpommerns zeigen bei PSM-Arbeitern durchschnittliche jährliche Expositionszeiten von 430 Stunden (WITTIG und KRÜGER 1993).

Es wurden von unserer Arbeitsgruppe (C) auf den Plantagen und den Gewächshäusern in Erfurt 18 verschiedene Wirkstoffe, die in 21 Präparaten enthalten waren, messanalytisch erfasst. Im Teilprojekt B (Greifswald) wurden 40 verschiedenen Wirkstoffe in 60 Produkten nachgewiesen (ANGERER et al. 1999). Hinsichtlich der untersuchten Wirkstoffe dominieren im Obstbau/Gewächshaus in Erfurt PSM der Wirkstoffgruppen der Carbamate/Dithiocarbamate und organischen Phosphorsäureester (Arbeitsgruppe C). Ein anderes Spektrum der untersuchten Wirkstoffe stellt sich im Teilprojekt B dar, wo Pyrethroide vor Carbamaten und Organophosphaten dominieren (ANGERER et al. 1999). Bundesweit lag 1995 bis 1997 der abgegebene Mengenbereich bei primären Harnstoffderivaten (46,5 bis 47,5 %), Fungiziden (27,1 bis 29,6 %) und Insektiziden (2,2 bis 2,5 %) (SCHMIDT 1999). In den 80er Jahren durchgeführte Studien belegen einen bevorzugten Einsatz von Organophosphaten in Erfurter Gewächshäusern (21,6 %) sowie auf dem Freiland (30,9 %). Die durchschnittliche Expositionszeit im Freiland lag bei 305 Stunden, im Gewächshaus bei 562 Stunden. Hauptsächlich appliziert wurden Dichlorphos, Dimethoat, Parathionmethyl, Dithiocarbamate und chlorierte Kohlenwasserstoffe (LÖBEL et al. 1982). Chlorierte Kohlenwasserstoffe werden hinsichtlich ihrer Toxizität auf Grundlage des „Gesetzes über das Inverkehrbringen und die Anwendung von Pflanzenschutzmitteln“ (1993) seit 1995 nicht mehr angewandt. Der Einsatz von PSM hat sich seit 1990 auf Grund gesetzlicher Bestimmungen und wirtschaftlicher Situationsveränderungen in den Gartenbaubetrieben verändert. Das eingesetzte Spektrum der PSM blieb bis auf eine Zunahme der Pyrethroide unverändert. Die in Erfurter Gartenbaubetrieben am häufigsten verwendeten Wirkstoffe aus der Gruppe der Insektizide 1994 waren, 1. organische Phosphorsäure, 2. Carbamate, 3. Dithiocarbamate, 4. Pyrethroide. Bei den an den Messtagen erfolgten PSM-Applikationen handelte es sich meist um eine Mischkombination von mehreren einzelnen Wirkstoffen. Ein separates Applizieren einzelner Wirkstoffe auf dem Feld ist selten der Fall. In der Untersuchung von NITZSCHE 1993 zeichnet sich eine ähnliche Tendenz zur Nutzung von Präparategemischen ab.

Zum Einsatz kamen hier bis zu vier PSM aus verschiedenen Wirkstoffgruppen in unterschiedlichen Konzentrationen.

5.2 Dermale Belastung

Die dermale Belastung des Applikators auf dem Freiland stellt gegenüber der inhalativen Belastung die Hauptbelastungsquelle dar. Sie beträgt ein Vielfaches der inhalativen Belastung (BATEL 1982). Zum selben Ergebnis kommt NITZSCHE (1993) in seiner Arbeit, bei der das Verhältnis der dermalen Belastung zur inhalativen Belastung 9 zu 10 beträgt.

Die Expositionsbelastung ist von der Charakterisierung des jeweiligen Tätigkeitsfeldes abhängig. Arbeiten auf einem offenen Arbeitsplatz (Freiland) führt zu einer stets größeren dermalen Exposition gegenüber der inhalativen Expositionen im Gewächshaus (KRÜGER 1991a). Im Gewächshaus kann die dermale Belastung niedriger als die inhalative Belastung sein (BATEL 1984, KRAMER et al. 1973 und FIELD SURVEY 1982). Die Gefahr besteht bei Dosierungsfehlern in geschlossenen Räumen, die schnell zu Überschreitungen der MAK-Werte führen können (KRÜGER 1991a, NISHIYAMA 1982 und WAGNER et al. 1976).

Vier der insgesamt zwölf quantitativ erfassten Wirkstoffe wurden kontinuierlich im Studienverlauf auf den Pads der Anwender nachgewiesen. Die durchschnittlichen Expositionszeiten der Pflanzenschutzanwender lagen zwischen 3,4 h (Propoxur) und 9,3 h (Metiram). Eine ähnliche Spannbreite konnte auch in Greifswald (Teilprojekt B) ermittelt werden (ANGERER et al. 1999).

Die quantifizierten Konzentrationen der auf der Arbeitsoberfläche positionierten (äußeren) Pads waren geringer als die Konzentrationen von den Pads, welche unter der Arbeitskleidung angebracht waren (Tab. 4.4). Ursache für die niedrigeren Konzentrationen auf den äußeren Pads können multifaktorieller Genese sein. Eine unzureichende Schutzfunktion oder auch Speicherfunktion der Arbeitskleidung wäre z. B. denkbar. Wetterremission, starker Wind, Regen, Verdampfung oder auch hohe Luftfeuchtigkeit könnten massiven Einfluss auf die Rückstandsmenge haben. Möglich ist auch der menschliche Fehler, der in Form des mechanischen Abriebes, die äußere Padkonzentration beeinflussen kann. Flüchtliges Streifen der Arbeitskleidung während der Tätigkeit muss in Betracht gezogen werden. Die inneren Pads sind hinsichtlich der genannten Einflussfaktoren zum größten Teil geschützt, da sie unter der Kleidung des Anwenders lokalisiert sind.

Die tägliche Toleranzdosis (D^{tol}) wurde in der Studie auf dem Freiland nicht überschritten (Tab. 4.5). Ebenfalls keine Überschreitungen der täglichen Toleranzdosis bei niedrigeren Wirkstoffkonzentrationen auf der Oberfläche der Arbeitskleidung wurden in Teilprojekt B festgestellt (ANGERER et al. 1999). Insgesamt weisen die Ergebnisse für den Anwender eine geringe dermale Belastung auf. Eine gesundheitliche Gefährdung ist somit nicht zu erwarten. Erklärungen hierfür könnten z. B. in der verbesserten Applikationstechnik sowie Nutzung diverser Arbeitsschutzutensilien liegen. Ähnliches konnte BATEL (1982) feststellen bei Einhaltung der empfohlenen Aufwandmengen. Bei Verwendung von BBA-gerechten Geräten besteht für den Anwender kein Gesundheitsrisiko in Bezug auf die Überschreitung des MAK-Wertes, der letalen Dosis sowie anderer toxikologischer Kennwerte. Durch Einsatz von gerätetechnischen Zusatzausrüstungen (Füllschleusen, Einspülvorrichtungen) kann ein weiterführender Anwenderschutz erreicht werden (MEINERT und MITTNACHT 1992). Die wirkstoffselektive Anwendung, Fortbildungen der Anwender sowie kontinuierliche Kontrollen der Anlagen und Sprühschemata schaffen ein gesundheitsbewusstes Umgehen mit den Pestiziden unter den Arbeitern. Die Durchführung regelmäßiger Überprüfungen und die Kenntnis der sachgerechten Einstellung der Spritzgeräte durch den Anwender können für einen effektiveren und sparsameren Einsatz von PSM während der Spritzapplikation beitragen und somit eine Senkung der Umweltbelastung durch Pestizide bewirken (KAUL et al. 1995). Die regionalen meteorologischen Bedingungen in Thüringen (mildes Klima, geringe Luftfeuchtigkeit) sind für den Anwender optimal. Wärmere Klimazonen mit hohen Luftfeuchtigkeiten sind einer transdermalen Resorption infolge der Porenweitstellung förderlich (NITZSCHE 1993). Als klimatisch günstig für die Anwender im Freiland erweisen sich Temperaturen $<10\text{ °C}$ sowie Regenwetter (Abb. 4.7 und Abb. 4.9). Eine mögliche Erklärung hinsichtlich der niedrigen Konzentration während des Regenwetters ist der Abwaschungseffekt. Freie Körperstellen (Hand, Gesicht) sowie auch die Arbeitskleidung sind direkt der Wettereinwirkung ausgesetzt und spiegeln somit nicht die tatsächliche Belastung wider. Ein eventuelle Durchdringung der Wirkstoffe durch die Schutzkleidung könnte in Folge der Abwaschung ebenfalls geringer ausfallen. Die dermale Gesamtbelastung war bei Temperaturen von $10\text{ bis }20\text{ °C}$ maximal ($4.211,4\text{ }\mu\text{g}$). Fraglich ist allerdings, ob der Nutzen eines Einsatzes in der Nacht gerechtfertigt ist. Hier wurden die höchsten dermalen Konzentrationen ($4.628,1\text{ }\mu\text{g}$) ermittelt (Abb. 4.9). Es ist anzunehmen, dass bei eingeschränkten Sichtverhältnissen ein zusätzliches unbewusstes Expositionsrisiko besteht.

Die höchsten messanalytisch erfassten Konzentrationen im Freiland, waren ähnlich des Teilprojektes B, am Oberschenkel-, Brust- und Unterarmbereich lokalisiert (ANGERER et al. 1999). Diese Ergebnisse stimmen auch mit den Studien von LONSWAY et al. (1997), COMER et al. 1975, KRÜGER und THIELE (1991) sowie FENSKE et al. (1990) überein.

Im gruppenspezifischen Ranking der Wirkstoffklassen wurden die organischen Phosphorsäureester 1995 bis 1997 kontinuierlich quantifiziert. Die dermale Belastung betrug durch sie am Ende der Studie noch 481,8 µg, was ungefähr einem Drittel der Ausgangskonzentration entspricht (Abb. 4.12). Carbamate wurde erstmalig messanalytisch im zweiten Studienjahr erfasst. Zum Abschluss der Untersuchung lag ihre Konzentration ähnlich der organischen Phosphorsäureester bei 680,6 µg. Dithiocarbamate wurden gleichfalls in allen drei Jahren quantitativ nachgewiesen. Zum Abschluss der Studie lag die dermale Gesamtkonzentration bei 3.561,4 µg, was in etwa einer Abnahme von einem Fünftel gegenüber dem Studienanfang bedeutet. Tendenziell konnte im Verlauf der Studie bei allen Stoffgruppen eine Abnahme der quantifizierten Konzentration auf den Pads nachgewiesen werden.

Als ein wichtiger Einflussfaktor auf die dermale Belastung muss das Verhalten der Traktoristen während der Applikation betrachtet werden. Zusätzliche Faktoren (z. B. menschliches Fehlverhalten) können sich entscheidend auf die dermale Belastung auswirken. Die Fahrerkabinen waren am Ende der Arbeitsschicht mit Pestizidrückständen kontaminiert. Ursächlich hierfür können die Lokalisation des Sprühgerätes und der Windrichtung sein. Mit einer möglichen Abdrift des entstehenden Spritznebels in die Fahrerkabine als Kontaminationsquelle muss gerechnet werden. Vor allem führt das Arbeiten auf dem Feld mit geöffnetem Fenster in der Kabine (z. B. bei hohen Außentemperaturen), während der Spritzapplikation zur Verfälschung der Rückstandsmengen. Auch beim Verlassen der Fahrerkabine zwecks Kontrolle oder Neueinstellung der Spritzdüsen, kann es durch Kontakt mit der sich noch langsam verteilenden Nebelwolke zu erhöhten Expositionswerten kommen (KAUL et al. 1996).

Die Abdrift ist ein komplexer Vorgang bei dem es zu einem nicht gewollten Transport von PSM infolge von Luftbewegungen über die zu behandelnde Fläche hinaus kommt. Der Aspekt der Abdrift setzt sich aus einer Vielzahl einzelner Faktoren zusammen. Diese Faktoren bestimmen, wie stark die Konzentration in der Wolke ist, wie weit die Sedimente im Abstand zum Feldrand sind und die Größe der verschwebten Menge. Nach KAUL (1996) wird der Charakter und die Entstehung einer Tropfenwolke im

Wesentlichen durch sieben Faktoren beeinflusst: Der Anfangsausdehnung sowie Ausgangsposition der Tropfenwolke, der Sinkgeschwindigkeit der Tropfen, der Dichte und dem Molekulargewicht der Flüssigkeit, dem Diffusionskoeffizienten, der Sinkgeschwindigkeit, der psychrometrischen Temperaturdifferenz und der Tropfengröße, die ihrerseits von der Düse und dem Druck beeinflusst wird. Ferner sind die horizontale Position des Wolkenkerns, die Windgeschwindigkeit, die aktuelle Kronenhöhe auf der Plantage sowie die eingestellte Spritzhöhe zu beachten. Diese Aspekte könnten zu einer erhöhten dermalen und inhalativen Belastung des Arbeiters Folge leisten.

In der Studie von BATEL 1982 zeigt sich, dass das Arbeiten (Sprühen) in Raumkulturen im Obstbau zu wesentlich höheren dermalen und inhalativen Belastungen führt als das Arbeiten in niedrigen Kulturen (Feldbau). Bei Applikation mit einer Spritzbalkenhöhe von 140 cm sowie im Atembereich (180 cm) kann die bestimmte dermale Konzentration in Bezug auf den MAK-Wert und der letalen Dosis im Grenzbereich liegen. Die Nutzpflanzen im Feldbau erreichen bei weitem nicht die Größe der Obstbäume. Deswegen kann die Applikation des PSM wesentlich flacher über dem Erdboden erfolgen, wodurch einer relevanten Abdrift entgegen gewirkt wird. Die in der Studie von Batel gemessenen Belastungen stellen sich jedoch als recht niedrig heraus. Als ungünstig erwies sich aber der Frontanbau der Spritzbalken gegenüber dem Heckenbau (BATEL 1982).

Doch nicht nur durch die natürlichen Gegebenheiten wird die Abdrift bedingt, auch technische Parameter der Pflanzenschutzgeräte sind ursächlich. Hinsichtlich des Gefährdungspotenzials der Geräte gegenüber der Umwelt wurden eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt (GANZELMEIER et al. 1995, PARKIN und MERRITT. 1988, ARVIDSSON et al. 1994). Zurzeit besteht bei den Sprühgeräten für Raumkulturen (Obstbau) im Gegensatz zu Pflanzenschutzgeräten in Flächenkulturen noch kein gesetzlich geregelter Überprüfungstermin. Nach der Pflanzenschutzmittelverordnung vom 11. Juni 1992 sollten Geräte für Flächenkulturen im Abstand von vier Kalenderhalbjahren durch amtlich anerkannte Kontrollstationen überprüft werden. Insbesondere bei Sprühgeräten für Raumkulturen bestehen Defizite um das Wissen der anzustrebenden Zielfunktion der Flüssigkeitsverteilung. Durch eine Optimierung der Einstellung der Sprühdüsen und der daraus resultierenden suffizienteren Applikation der Kulturen und indirekten Absenkung der dermalen Exposition des Anwenders wurden in der Studie von KAUL et al. (1995) Messungen zur Vertikalverteilung von Sprühgeräten im Obstbau durchgeführt. Aus den Ergebnissen ist zu ersehen, dass die Geräte mit Axialgebläse und Aufsatz

besser in der Kurvenform abschneiden als Querstromgebläse oder Axialgebläse ohne Aufsatz. Das bedeutet, dass die Streuung der Vertikalverteilungskurve geringer ist und, dass ihre Form bei Erhöhung der Differenzgeschwindigkeit zwischen Gerät und umgebender Luft stabiler aufrechterhalten wird. Eine erhöhte Protektion gegenüber Umwelt und Anwender ist anzunehmen (KAUL et al. 1995).

In unserer Studie erfolgte der Nachweis von Pestizidrückständen an den Händen trotz zum Teil genutzter Handschuhe. KRÜGER 1991, SPURNEY et al. 1990, RAHEEL and CRAIG GITZ 1985 sowie LEONAS et al. 1989 berichten ebenso übereinstimmend, dass keine der untersuchten Arbeitsschutzutensilien (Standardschutzanzug, Handschuhe) komplett unpassierbar für Pestizide seien. Bei längerem Tragen ist mit einer nachweisbaren Penetration der Pestizidwirkstoffe zu rechnen. Eine Vielzahl von Faktoren (Schutzmaterialien, Kontaktdauer, Applikationsverhalten des Anwenders) sind hierfür von entscheidender Bedeutung (KRÜGER 1991a). In unserer Studie lagen sämtliche Konzentrationen der zehn durch Handabwaschung quantifizierten Wirkstoffe niedriger als 3,51 % gegenüber der dermalen Gesamtbelastung. Eine Ausnahme bildet hier die bestimmte Exposition von Pirimicarb mit 63,9 % von der dermalen Gesamtbelastung (Tabelle 4.6). Bei der Tätigkeitsaufgliederung zeigen sich jedoch höhere anteilige Konzentrationen. Auffällig war die Belastung der Hände für Propoxur mit 37,5 µg beim Anmischer auf der Mischstation (Tab. 4.15). Die Belastung kam trotz des Einsatzes von Handschuhen zustande, was ein besonderes Risiko für die Station unterstreicht. Verallgemeinernd jedoch lässt sich sagen, dass diese Form der Belastung, im Vergleich mit anderen Studien als eher geringfügig einzuschätzen ist. Der Anteil entspricht somit rund 31,6 % der dermalen Gesamtbelastung. Die Rückstandsmengen in Teilprojekt B lagen im Mittel zwischen 1,7 % (Mancoceb) und 70 % (Pirimicarb) der dermalen Gesamtbelastung (ANGERER et al. 1999). LONSWAY et al. (1997) ermittelte Belastungen der Hände, die zwischen 51 % und 82 % der dermalen Gesamtbelastung ausmachten. Anteilmäßig am stärksten belastet waren auch in den Studien von KRÜGER 1991, INKMANN-KOCH 1984, BATEL 1982 und GOEDICKE et al. 1990 ungeschützte Hände. INKMANN-KOCH (1984) geht sogar von einer Belastung der Hände während des Ansetzens der Spritzbrühe von bis zu 92 % im Vergleich zur dermalen Gesamtbelastung aus. Diese Verteilung begründet sie damit, dass bei dem Ansetzen der Brühe auf der Mischstation mit unverdünnten Präparaten gearbeitet wird. Hierdurch könnten bereits kleinste Tropfen oder Partikel mit einer relativ hohen Wirkstoffkonzentration Verschiebungen im Verhältnis zur Gesamtexposition bewirken. Ähnlich große Partikel/Tropfen der ver-

dünnten Wirkstoffbrühe würden in etwa nur noch ein Tausendstel der ursprünglichen Wirkstoffkonzentration entsprechen (INKMANN-KOCH 1984).

In der Studie von KRÜGER (1997) wurden insgesamt bei 16 Pestizidapplikatoren Untersuchungen zur Handexposition durchgeführt. Trotz des Tragens von Arbeitsschutzhandschuhen gelang der Nachweis von Pestizidrückständen auch hier in sämtlichen Proben. Ein völliger Schutz der Hände konnte nicht erreicht werden, jedoch wurden auch hier keine Überschreitungen des jeweiligen D^{tol} -Wertes der Pestizidwirkstoffe beobachtet. Ursächlich hierfür kann z. B. der Gebrauch mehrmals getragener und stark verschmutzter Handschuhe sein. Eine Abhängigkeit der nachgewiesenen Rückstandsmengen auf den Händen hinsichtlich der Applikationsdauer und Aufwandmenge/ha wurde nicht registriert. Das Hauptkontaminationsrisiko sehen KRÜGER ähnlich wie INKMANN-KOCH (1997) während des Ansetzens der Spritzbrühe sowie bei der Beschickung der Pflanzenschutzgeräte (KRÜGER 1997).

In der Betrachtung der verschiedenen Tätigkeitsbereiche (Tab. 4.15 bis 4.21) ist kein regelhaftes Verhalten erkennbar. Hinsichtlich der dermalen Hand- und Gesamtbelastung weisen die unterschiedlichen Tätigkeitsfelder uneinheitlich hohe bzw. niedrige Werte auf. Eine klare Aussage, wo hohe Expositionen zu erwarten sind, lässt sich nicht ableiten.

Im Verlauf der Studie (Abb. 4.11) konnte eine Halbierung der dermalen Gesamtexposition im Vergleich zum Studienbeginn ($2.996,1 \mu\text{g} \rightarrow 1.418,5 \mu\text{g}$) bei gleich bleibenden Fallzahlen nachgewiesen werden. In der stoffgruppenspezifischen Verlaufsbetrachtung ist bei sämtlichen Gruppen gegenüber dem Beginn der Studie eine deutlich sinkende Belastung (Abb. 4.12) quantifiziert worden.

5.3 Inhalative Belastung

Die Auswertung der inhalativen Belastung (Traktorenkabine) ergab Konzentrationen, die zwischen $0,0005 \text{ mg/m}^3$ (Benomyl und Paration-Methyl) und $0,026 \text{ mg/m}^3$ (Propoxur) lagen (Tab. 4.10). Die arbeitsmedizinisch relevanten MAK-Werte wurden bei den neun von uns quantitativ erfassten Wirkstoffen im Obstbau nicht überschritten. Die gemessenen Konzentrationen sind als niedrig einzuschätzen. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den verschiedenen Tätigkeitsbereichen der Traktoristen wieder.

Nach Propoxur-Anwendung traten Konzentrationen von $0,012 \text{ mg/m}^3$ im Teilprojekt B (Raumluftkonzentration bei Schädlingsbekämpfern in Greifswald) auf (ANGERER et al.

1999). Die zulässigen MAK-Werte wurden auch in diesem Projekt weder erreicht noch überschritten und sind gleichfalls als niedrig einzuschätzen.

SIEBERS (1997) untersuchte ebenfalls die Luftbelastung leeseitig nach der Exposition mit Lindan. In der Studie ermittelte er für eine sich unmittelbar in der Feldnähe aufhaltende Person (70 kg) eine inhalative Belastung von $0,27 \mu\text{g}$ pro kg Körpergewicht. Prinzipiell höher ist die Lindankonzentration am leeseitigen Feldrand gegenüber der Feldmitte (große Ausstromstrecke). Entfernt man sich weiter vom Feld, so nehmen die Konzentrationen deutlich ab.

Die von uns quantifizierten Luftkonzentrationen (Traktorenkabinen) lagen für Pirimicarb bei $0,0$ bis $0,0023 \text{ mg/m}^3$ und für Parathion-Methyl zwischen $0,0$ und $0,0041 \text{ mg/m}^3$ (Tabelle 4.10). Differenzierend muss man die Messung im geschlossenen Raum (Traktorenkabinen) und dem freien Feld sehen. Zusätzliche Faktoren können auf dem freien Feld zu relevanten Veränderungen der Belastung führen. BATEL (1982) nennt hier die Windgeschwindigkeit (E_W), die Arbeitsbreite (b), den Luftdurchsatz (E_L), die Spritzbalkenanordnung und die Emissionskonzentration (m^3/h). Für die Ursachen einer erhöhten inhalativen Belastung in der Traktorenkabine sei auf Kapitel 5.2 verwiesen. Bei Luftuntersuchungen (Messhöhe $1,6 \text{ m}$) in Apfelplantagen (SIEBERS und GOTTSCHILD 1998) ergaben sich ähnliche Luftkonzentrationen für die Wirkstoffe Pirimicarb und Parathion-Methyl, die im Mittel zwischen $<0,0001$ und $0,0003 \text{ mg/m}^3$ lagen. Die Spitzenwerte reichten teilweise bis $0,0015 \text{ mg/m}^3$.

Untersuchungen von BATEL (1982) zeigten, dass beim Ausbringen von Pestiziden (Methyl-Parathion, MAK-Wert/ $200 \mu\text{g/m}^3$) mit einem Wirkstoffaufwand von $0,3 \text{ kg/ha}$, die unbedenklichen Belastungsbereiche im Mittel nicht verlassen werden.

Zur inhalativen Belastung wurden in den Jahren 1974 bis 1975 Untersuchungen bei 103 PSM-exponierten Traktoristen von BARTHEL et al. (1977) durchgeführt. Es zeigten sich keine signifikanten Einflüsse der Exponierten auf die geprüften Lungenfunktionsparameter (FEV_1 , R_{tot} , RV und VC). Gegenüber der nicht exponierten Kontrollgruppe zeigte sich kein erhöhtes Auftreten von obstruktiven Ventilationsstörungen, chronischen Bronchitiden, akuten respiratorischen Infekten oder röntgenologischen Lungenveränderungen.

5.4 Einfluss der persönlichen Schutzausrüstung

Der persönliche Arbeitsschutz stellt eine wichtige Präventionsmaßnahme in Bezug auf die Verringerung der dermalen Belastung dar. Die Compliance zum Anlegen jeglicher

Art von Schutzkleidung in unserer Studie erwies sich unter den Pestizidanwendern als mangelhaft. Die Wahl der Bekleidung fiel zum Teil in Abhängigkeit von den herrschenden Witterungsbedingungen (Hemd und Hose, Overall) aus. Als ursächlich muss sicherlich, wie bereits im Kapitel 5.1 erwähnt, das Probandenprofil in Betracht gezogen werden. INKMANN-KOCH (1994) tritt für ein grundsätzliches Tragen von Standardkörperschutz ein.

Schutzkleidung wurde konzipiert, um die Arbeitnehmer möglichst effektiv vor einwirkenden Schadstoffen zu schützen. Die Körperschutzmaterialien wiesen jedoch keine 100 % Barrierewirkung auf (KRÜGER 1991c). In den Betrieben standen den Angestellten Schutzanzüge und Arbeitshandschuhe zur Verfügung. Die Schutzkleidung muss über einer normalen vollständigen Kleidung getragen werden und sollte staub- und flüssigkeitsundurchlässig sowie atmungsaktiv sein. Sie ist zu beziehen als Einteiler (Overall) und Zweiteiler (Latzhose und Anorak). Es wurde angeraten, Einteiler im Gewächshaus und Zweiteiler im Freiland zu tragen. Die Kleidung muss eng an den Händen und am Hals anliegen. Der Schutzanzug sollte regelmäßig nach Gebrauch gereinigt werden, da die kontaminierte Arbeits- und Schutzkleidung als zusätzliche Expositionsquelle fungieren kann. Bestimmte Materialeigenschaften besitzen die Fähigkeit eines Schadstoffdepots (HARMUTH et al. 1990). Hinsichtlich der Kleidung empfehlen LUNDEHN et al. 1992, Krüger 1991a+b+c und 1993b, INKMANN-KOCH 1989 das Tragen von einteiligen Schutzanzügen mit eingearbeiteten Handschuhen, Stiefel, Kopfbedeckung und zum Teil einen Atemschutz. Die direkte Kontamination der sich unter der Arbeitskleidung befindlichen Haut durch insuffiziente Überlappung einzelner Utensilien könnte somit verhindert werden.

In unserer Studie zeigte sich, dass in ca. ein Drittel der Fälle (35 Messtage) die angebotene Schutzkleidung von den Beschäftigten getragen wurde. In 66 % der Fälle (82 Messtage) waren die Anwender lediglich mit einem Hemd und einer Hose bekleidet (Tab. 4.12). In der Studie von POTTER et al. (1994) wurde nachgewiesen, dass etwa ein Drittel der Pestizidapplizierer eine Schutzausrüstung getragen hatte. Ein weiteres Drittel der Anwender nutzte jedoch niemals die empfohlene Schutzkleidung. Ähnliches belegt die Arbeit von MEULENBELT et al. (1997). Hier wurde von nur drei Arbeitern (5 %) der 54 untersuchten Personen die Schutzkleidung während der Arbeit getragen.

War der Arbeiter in unserer Studie mit Hemd und Hose bekleidet gewesen, so war deren quantifizierte Konzentration auf den Innenpads im Vergleich zu den unter der Schutzkleidung angebrachten Innenpads um das 1,2-fache höher gelegen. Ein völliger Schutz

vor Pestiziden wird demnach bei unserer Untersuchung auch nicht durch den Einsatz von Arbeitsschutzkleidung erreicht. Ein reziprokes Verhältnis wurde bei den Außenpads festgestellt, welche bei den Schutzanzügen eine 1,3-fach höhere Konzentration gegenüber Hemd und Hose aufgewiesen haben. Teilprojekt B (Greifswald) bestimmte Rückstandsmengen für Arbeiter ohne Overall, welche je nach Wirkstoff um das 1,1- bis 6,5-fache höher lagen als bei Anwendern, die mit Schutzanzügen bekleidet gewesen waren (ANGERER et al. 1999). In der Studie von KRÜGER und WERTH (1993) wurden je nach Konzeption der Bekleidung bis zu 20-fache Unterschiede in Bezug auf die Rückstandsmengen zwischen der Innenfläche und der Außenfläche gefunden.

Als wichtige Ursachen für eine eventuelle Beeinflussung der Höhe der erfassten Rückstandsmengen auf den Außenpads könnten Verdampfung, Depotfunktion des Stoffes, der mechanische Abtrieb sowie Wettererosionen in Betracht gezogen werden. Hierdurch könnten erhebliche Unterschiede im Verhältnis zur Innenpad-Konzentration (Schutzwirkung der Kleidung) entstehen. Eine hohe Außenkonzentration würde so scheinbar und das Schutzverhältnis zur Innenfläche deswegen geschmälert erscheinen. Doch nicht nur äußere Einflussfaktoren wirken verfälschend auf die ermittelte Expositionsbelastung der Anwender. Der wichtigste Einflussfaktor auf die Höhe der dermalen Konzentration ist die Wahl der Arbeitsschutzkleidung. Zusätzlich müssen fehlende Waschmöglichkeiten und der wiederholte Gebrauch kontaminierter Arbeitskleidung als weitere Faktoren angesehen werden (SCHWOMPE et al. 1992).

Der Gebrauch von Handschuhen, besonders beim Umgang mit unverdünnten Pestiziden (Anmischen der Spritzbrühe), ist wichtig. Die verdünnte fertige Spritzbrühe enthält möglicherweise nur noch ein Tausendstel der ursprünglichen Wirkstoffkonzentration. Die in unserer Studie nachgewiesenen Rückstandsmengen der zehn Wirkstoffe bei 124 Handabwaschungen lagen in der Regel bei weniger als 3,5 % der dermalen Gesamtbelastung und sind somit als nur gering einzuschätzen. KRÜGER und WITTIG (1992) wiesen in ihren Untersuchungen hingegen noch einen Anteil der Belastung der Hände gegenüber der dermalen Gesamtkontamination von ca. 60,5 % nach. Trotz Verwendung von Handschuhen wurde in unserer Studie kein 100 %iger Schutz vor Pestizidkontamination erreicht. Gleiches wurde auch in Teilprojekt B (Greifswald) beobachtet (ANGERER et al. 1999). Nach Studien von INKMANN-KOCH (1989) reduziert sich die dermale Belastung der Hände in Bezug zur dermalen Gesamtbelastung beim Tragen von Handschuhen unter der Applikation auf acht Prozent.

Ursachen für die quantifizierten Rückstandsmengen in der Studie könnte sein, dass von keinem der Teilnehmer die vorgeschriebenen Universal-Schutzhandschuhe gemäß der BBA-Richtlinien Teil 1 3-3/2 getragen wurden. Die Handschuhe wurden zum Teil während der kompletten Saison getragen und waren somit mit Pestiziden verunreinigt, wodurch eine zusätzliche Kontamination der Hände denkbar ist.

Fehlende Compliance im Arbeitsschutz zeigte im Obstbau, dass die Arbeiter lediglich an 43 Messtagen (43,3 %) zum Anmischen Handschuhe nutzen. Die Handabwaschung ergab eine dermale Belastung von 16,7 µg. Handschuhe beim Anmischen wurden an 56 Messtagen (56,6 %) nicht angelegt. Die dermalen Belastungen der Hände beim Tragen von Handschuhen gegenüber dem gänzlichen Verzicht beim Anmischen unterschied sich nur unwesentlich. Die messanalytisch ermittelte dermale Belastung bei Anwendern **ohne** Handschuhe (17,6 µg) entsprach in etwa derjenigen, welche beim Tragen von Handschuhen (16,7 µg) bestimmt worden war. Arbeitnehmer, welche nicht selbst anmischen und Kontrolleure wiesen geringere Belastungswerte auf (Tabelle 4.13). Relativierend müssen hier wieder die einzelnen Tätigkeiten betrachtet werden. Bei Anmischern auf Mischstationen wurde grundsätzlich mit Handschuhen gearbeitet. Traktoristen, die selbst anmischen, benutzten bei 52 Messungen (61,9 %) während des Anmischens der Spritzbrühe keine Handschuhe. Die dermale Belastung der Hände war daraus resultierend um das 1,4-fache höher gegenüber der beim Gebrauch von Handschuhen.

Ähnliches konnte KRÜGER et al. (1998) beobachten. Handschuhe wurden in seiner Studie ebenfalls in nur knapp 50 % der Fälle getragen. Auch GUO et al. 1996 registrierten bei Obstbauern in Taiwan eine niedrige Compliance (44 %) zum Anlegen von Handschuhen. KRÜGER und WITTIG (1992) stellten in ihrer Arbeit, im Gegensatz zu unserer Studie eine ca. 163-fach höhere Belastung der Hände bei Arbeiten ohne Handschuhe fest. In den Studien von LONSWAY et al. (1997), BATEL (1982) und GOEDICKE et al. (1990) wird ersichtlich, dass die ungeschützten Hände am stärksten mit Pestiziden exponiert sind. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt INKMANN-KOCH (1989) insbesondere bei der Tätigkeit des Ansetzens der Spritzbrühe. Eine Senkung der dermalen Exposition beim Tragen von Vinyl- oder auch Gummihandschuhen konnte in der B. C. RESEARCH (1988) nachgewiesen werden. KRÜGER (1991c) empfiehlt jedoch statt Gummihandschuhen plastikbeschichtete Handschuhe, da hier die Gefahr der Porosität und somit einer direkten dermalen Kontamination des Anwenders erniedrigt wäre.

Bei der genauen Analyse stellt man fest, dass in unserer Studie die äußere dermale Belastung auf der empfohlenen Arbeitsschutzkleidung höhere Belastungswerte gegen-

über der gewöhnlichen Bekleidung (Hemd und Hose) aufgewiesen hatte (Tab. 4.12). Hier könnten Erklärungsversuche in der Art und Beschaffenheit verwendeter Textilien sowie im Arbeitsverhalten der einzelnen Probanden gesucht werden. Denkbar wären hier eine erhöhte Adhäsionsfähigkeit des verwendeten Materials im Arbeitsschutzanzug gegenüber bestimmten applizierten Wirkstoffen sowie Resorptionseigenschaften, welche eine Penetration von PSM verhindern. Bei gewöhnlichen Materialien, die für übliche Hemden und Hosen verarbeitet werden, ist diese Barrierefunktion nicht vorhanden. Eine Penetration und somit eine eventuelle dermale Resorption durch die Kleidung würden somit begünstigt werden. KRÜGER und WITTIG (1992) stellten in ihrer Studie fest, dass es beim Einsatz von imprägnierten Arbeitsschutzanzügen gegenüber baumwollenen Arbeitsanzügen zu einer 181-fachen Absenkung der dermalen Belastung kommt. Eine geringe Durchlässigkeit gegenüber PSM-Wirkstoffen weisen imprägnierte Baumwoll- und Synthetikgewebe sowie plastikbeschichtete (PVC) Materialien auf (KAWER et al. 1978, LEONAS et al. 1989 und EASTER et al. 1983). Schon 1991 postulierte KRÜGER (1991c), dass Baumwollgewebe sich durch einen geringen Diffusionschutz auszeichnet und dadurch leicht von Pestiziden durchdrungen werden kann. Es stellt damit ein Schadstoffdepot dar. WICKER et al. (1979) und CESSNA (1988) zeigten, dass tägliches Wechseln der Kleidung sofortiges Waschen nach der Pestizidexposition die Kontaktzeit sowie die Resorption der Wirkstoffe reduziert. Die Dauer der dermalen Exposition ist somit abhängig davon, wie lange die Kleidung getragen wird (ORLANDO et al. 1981, KAWER et al. 1978).

Limitierend kommen bei Hemd und Hose noch zusätzlich offene, nicht dicht verschlossene Stellen (kurze Ärmellänge, freie Körperstellen, fehlende Gummibündchen) in Betracht. Ein direkter Kontakt von Wirkstoffen auf die Haut und somit die Gefahr der dermalen Resorption wäre die Folge. Im Design und Konzeption der zertifizierten Arbeitsschutzanzüge wurde versucht, die Möglichkeit der direkten Kontamination durch entsprechende Lösungen (Gummibund, geschlossener Hals) zu minimieren. Das Tragen einer Gummischürze sollte bei sehr giftigen flüssigen Produkten erfolgen, für das Ausbringen in Raumkulturen (Obstbau) kann ein Hut mit breiter Krempe getragen werden (KRÜGER 1991a).

5.5 Gewächshaus

Die Messungen im Gewächshaus während der Studie erfolgten jeweils von März bis Oktober. Für die Bestimmung der Exposition lagen nur wenige Daten vor. Die quantifi-

zierten Rückstandsmengen auf den äußeren Pads lagen gegenüber den Pads unter der Arbeitskleidung im Gegensatz zu den ermittelten Konzentrationen bei den Obstbauern höher. Ca. 1,1-fach höhere Wirkstoffrückstände wurden auf den Pads auf der Arbeitskleidung gegenüber den Pads unter der Arbeitskleidung bestimmt (Tab. 4.7). Die dermale Gesamtbelastung lag zwischen 0,00016 µg (Benomyl) und 0,0098 µg (Propoxur). Besonders aus der Gruppe der organische Phosphorsäureester wurden Überschreitungen des zulässigen D^{tol} -Wertes quantifiziert. Der zulässige D^{tol} -Wert wurde im Fall des Methamidophos (9,34 mg) um das 3,3-fache überschritten. Auch für den Wirkstoff Methidathion konnten hohe Konzentrationen im Gewächshaus festgestellt werden. Bei den übrigen Messungen wurde der zulässige D^{tol} -Wert von keinem der Wirkstoffe erreicht oder überschritten (Tab. 4.8). Relativierend muss erwähnt werden, dass zur Ermittlung der Konzentration im Fall des Methamidophos nur zwei Messwerte vorlagen.

Die Ergebnisse unserer Untersuchung gehen konform mit Studien im Gewächshaus, die eher eine dermale als inhalative Belastung prognostizieren (GOEDICKE et al. 1984, LÖBEL 1980 und Field Surveys 1980). KRÜGER et al. (1993) ermittelten in ihren Studien wesentlich höhere dermale Belastungswerte im Gewächshaus. Mit Hilfe der Pad-Methode wurden auch hier die Pestizidrückstände bei Schädlingsbekämpfern erfasst. Es wurden für Propoxur 5,17 mg und Deltamethrin 0,62 mg bestimmt. Im Vergleich dazu lag die bei uns ermittelte Deltamethrinkonzentration bei 0,00037 mg (Tab. 4.7). Aus der Studie von KRÜGER (1993) wird ersichtlich, dass es nach einer Applikationsdauer von 0,5 bis 1,5 h zu einer Überschreitung der täglichen Toleranzdosis (D^{tol}) bei den Wirkstoffen Propoxur und Dichlorvos kam. Als Hauptursache dafür sieht KRÜGER (1993) die ungenügende Barrierefunktion der Kleidung, die Applikationsweise, hohe Anwenderkonzentrationen sowie Temperaturen ($>50\text{ }^{\circ}\text{C}$), die eine dermale Resorption begünstigen. Wegen der zusätzlichen Belastung bei hohen Temperaturen erfolgte oftmals die Ablehnung des Tragens von Schutzkleidung seitens der Anwender im Gewächshaus. Ferner wurden Aluminiumfolien (20 x 20cm) auf Arbeitsflächen und Fußböden ausgelegt. In der Auswertung wiesen auch sie Pestizidrückstandsmengen auf, die zwischen $0,005\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Propoxur) und $0,75\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Dichlorvos) lagen. Daraus leitete der Untersucher ab, dass auf Gegenständen und Arbeitsflächen ähnlich hohe Pestizidmengen auftreten können, da man postinterventionell mit einer gleichmäßigen Verteilung der Wirkstoffe auf Oberflächen rechnen müsste. Sekundär wird dahin gehend ein erhöhtes Risiko für Nachfolgearbeiten diskutiert KRÜGER (1993).

Die durch zehn Handabwaschungen erfassten Konzentrationen der Hände können im Gewächshaus als geringfügig eingeschätzt werden. Die bestimmten Rückstandsmengen lagen zwischen 0,0 mg (Cypermethrin) und 0,14 mg (Methidathion). Der höchste Anteil an der dermalen Gesamtbelastung konnte für Propamocarb mit 3,49 % quantifiziert werden (Tab. 4.9).

Bei den 66 Messungen zur Bestimmung der inhalativen Belastung im Gewächshaus, wurden keine Überschreitungen der zulässigen MAK-Werte festgestellt. Minimale Mengen von $0,0000083 \text{ mg/m}^3$ (Deltamethrin) sowie maximale Mengen $0,075 \text{ mg/m}^3$ (Benomyl) konnten bestimmt werden (Tab. 4.11). Ähnliche Untersuchungsergebnisse in Bezug auf den MAK-Wert fanden GOEDICKE (1989), HINZ (1997), NITZSCHE (1993) und BROUWER et al. (1992) heraus. Auch hier wurde der MAK-Wert nicht überschritten. HE et al. (1988) erfassten Pyrethroidintoxikationen infolge einer inhalativen Belastung von $0,005$ bis $0,012 \text{ mg/m}^3$ Deltamethrin, gemessen in der Raumluft.

Bei Untersuchungen in einschiffigen Foliengewächshäusern (50 m) von WAGNER und HERMES (1987) wurden während und nach der Applikation im Gewächshaus mit Aldicarb, Dichlorvos und Methamidophos Untersuchungen durchgeführt. Für Dichlorvos wurden hohe MAK-Wert-Überschreitungen unter der Spritzapplikation festgestellt. Ähnliches konnte in der Studie von PERGER et al. (1993) nachgewiesen werden. Die Raumluftkonzentrationen für Dichlorvos wurden hier im Mittel mit $0,613 \text{ mg/m}^3$ erfasst, mit zum Teil passageren Überschreitungen der zulässigen MAK-Werte. Dieses konnte bei unserer Studie nicht bestätigt werden. Die von uns bestimmte Dichlorvos-Konzentration lag bei $0,001 \text{ mg/m}^3$.

BATEL (1982) erkannte, dass beim Sprühen der Gesamtwirkstoffgehalt am Arbeitsplatz doppelt so hoch ist wie der atembare Anteil, und empfiehlt daher die Nutzung eines entsprechenden Schutzes. Ein Gesundheitsrisiko besteht jedoch nicht bei Einhaltung der empfohlenen Aufwandsmengen, bei Verwendung und Einsatz von BBA-Anforderungen entsprechenden Geräten sowie der entsprechenden Ausbringtechnik. Es zeigt sich, dass beim Spritzen und Sprühen die MAK-Werte durch anwendungstechnische Maßnahmen eingehalten werden können. Faktoren wie die Abdrift können im Gegensatz zum Feldbau im Gewächshaus vernachlässigt werden. Im Gegensatz zu vorab genannten Studien gehen BATEL 1984, KRAMER et al. 1973 und die FIELD SURVEY 1982 primär bei Arbeiten im Gewächshaus von Belastungen aus, welche über den inhalativen Weg vom Körper aufgenommen werden.

Beim Umgang mit Pflanzenschutzmitteln ist das Tragen von funktionsgerechter Arbeitskleidung (Standardschutzanzug), Universal-Schutzhandschuhen und Atemschutzmasken einzuhalten, besonders bei Arbeiten im Gewächshaus (KRÜGER 1991a, PERGER et al. 1991 und GARTENBAU 1989). Atemschutzmasken (Voll-, Halb- und Mundmaske sowie Gebläseatemschutzmaske) dienen der Verhinderung beziehungsweise der Einschränkung der inhalativen Aufnahme toxischer Pestizide. Studien zeigen die Relevanz speziell beim Einsatz von Dichlorvos im Gewächshaus (PERGER et al. 1991). Diverse Atemschutzfilter (z. B. Partikelfilter P3, Gasfilter A, B&E und Kombinationsfilter) dienen einem gezielten Einsatz bei verschiedenen Wirkstoffen. Es gibt keine Universalfilter. Oftmals sind Filterkombinationen (Partikelfilter und Gasfilter) wirksam bei zahlreichen Pestizidapplikationen (KANGRO 1973 und SPIESS 1984). WAGNER und HERMES (1987) beobachteten beim Einsatz von Atemschutzmasken, kompletter Gummibekleidung sowie Nutzung von Gummihandschuhen beim Betreten der Einrichtung vor Ablauf der Präventivzeit eine Reduktion der PSM-Expositionsmöglichkeit auf ein Mindestmaß. Je nach Einsatz der Gummihandschuhe lagen die dermalen Expositionswerte zwischen 0,008 und 0,74 mg/d. Das Tragen einer Atemmaske stellt für den Arbeiter eine zusätzliche Belastung dar, die durch verschiedene Einflussfaktoren (WOITOWITZ 1984) bedingt sind (Wärme, Strömungswiderstand des Filters, psychische und physische Belastung und räumliche Enge). LOUHEVAARA führte 1984 und 1985 Untersuchungen zur körperlichen Belastung durch, welche durch das Tragen von Atemschutz und Körperschutz induziert werden. KIRCH et al. stellten 1985 fest, dass der Sauerstoffverbrauch bei zusätzlicher Belastung um ca. 10 bis 20 % ansteigt. Situativ bedingt wird das Tragen einer Schutzbrille empfohlen (KRÜGER 1991a, NAU 1994). DERK et al. 1992 befragte Beschäftigte nach persönlichen Schutzvorkehrungen. 50 % der Befragten gaben an, kontinuierlich mit einem Atemschutz zu arbeiten.

Die Arbeitsschutzüberprüfungen im Gewächshaus ergaben, dass der Proband nur an ca. 11 % der Messtage mit dem empfohlenen Arbeitsschutzanzug bekleidet war (Tab. 4.14). Dieser Fakt erscheint insbesondere in Anbetracht der Überschreitung des D^{tol} -Wertes für den Wirkstoff Fenthion als untragbar. Auch NITZSCHE (1993) stellte fest, dass die Arbeiten im Gewächshaus hinsichtlich der feuchten Wärme sowie der geringen Luftbewegung zumeist nur in kurzärmeliger Arbeitskleidung erfolgten. Die in unserer Studie ermittelten Konzentrationen auf den Pads unter einfachen Hemden und Hosen (3.649,0 µg) lagen um das 3,6-fache höher als die Konzentrationen der Pads unter den Arbeitsschutzanzügen (995,0 µg). Eine vermehrte Schweißabsonderung,

Porenerweiterungen und verstärkte Hautdurchblutung können insbesondere im Gewächshaus zu einer verstärkten dermalen Resorption von Wirkstoffen führen (NITZSCHE 1993). STRAUBE (1995) geht davon aus, dass die Resorption der Pestizide über die intakte sowie mechanisch beanspruchte vorgeschädigte Haut erfolgen kann.

Im Rahmen des Arbeitsschutzes muss auch noch die Re-entry-Exposition erwähnt werden, insbesondere im Gewächshaus. Die Applikation von PSM geht mit einer über einen Zeitraum begrenzten und an Höhe variierenden Menge der Wirkstoffe auf der Pflanzenoberfläche einher. Bei Wiederbetreten und Nachfolgearbeiten kann es somit schnell zur Kontamination der Beschäftigten kommen. Dieses rechtfertigt die Notwendigkeit von Wartezeiten, die zum einen die gefahrenstoffrechtliche Einstufung der Mittel sowie die Risikoabschätzung (worst-case) berücksichtigen. Postinterventionell ist für einen definierten Zeitraum weiterhin mit einer Belastung der Luft durch schwebende Anteile der applizierten Wirkstoffe zu rechnen. In erster Linie jedoch führt die Re-entry-Exposition zu einer dermalen Belastung. Die inhalative Belastung besteht zumeist nur unmittelbar kurz (Antrocknungszeit des PSM) nach der Applikation (HOERNICKE et al. 1998). KRÜGER (1993) beschreibt das Auftreten von starken Kopfschmerzen, Seh-, Geruchs-, Schlafstörungen und Reizung der Haut und Atemwege. Ursächlich hierfür wird ein zu zeitiges Betreten der behandelten Räume infolge mangelnder Produktinformation angesehen. Des Weiteren wird empfohlen unmittelbar nach erfolgter Lüftung (mehrere Stunden) die Arbeitsflächen und Gegenstände abzuwaschen.

5.6 Urinbiomonitoring

Für die Ermittlung der Metabolite im Urin wurde das analytische Verfahren des Biologischen Monitoring angewandt. Eine Eruiierung der jeweiligen individuellen postinterventionellen Anwenderexposition für die eingesetzten Wirkstoffe war somit möglich. Mit diesem Analyseverfahren wurde der 24 h-Sammelurin der Anwender ausgewertet. Es erfolgte des Weiteren der Vergleich mit einer beruflich nicht PSM-exponierten Probandengruppe. Resümierend nach Beendigung der Studie muss man das Verfahren des Biomonitoring als effizient und praktikabel einschätzen. Es ist hinsichtlich der Qualität der quantifizierten Konzentrationen sowie der Durchführbarkeit, insbesondere in Anbetracht der Compliance der Arbeiter geeignet. Für den Applizierenden entfallen die mitunter als störend und zeitaufwendig empfundenen Padfixationen. Im Gegensatz hierzu ist die Pad-Methode beim Einsatz am Anwender sowie in dem komplizierteren und

daher fehlerbehaftetem Auswertungsverfahren benachteiligt. Zukünftig wird daher das Biomonitoring verstärkt eingesetzt.

Die Bestimmung der Urinmetaboliten für den Obstbau und das Gewächshaus oblag den Kollegen aus der Erlanger Arbeitsgruppe (Teilprojekt A). Die quantitative Bestimmung der Metaboliten der organischen Phosphorsäureester erbrachte Durchschnittswerte je nach Analyt bis zu 216 µg/g Kreatinin (DMP im Obstbau). Für die Carbamate wurden die höchsten Konzentrationen im Gewächshaus mit 275 µg/g Kreatinin (2-IPP) bestimmt. Ein ähnliches Bild zeigt sich auch im Gewächshaus bei den Metaboliten der Pyrethroide mit Spitzen bis zu 8,0 µg/g Kreatinin (3-PBA). Die Quantifizierung der Dithiocarbamate ergab höchste Wert im Obstbau mit 60 µg/g Kreatinin (TTCA) (Tab. 4.21 bis 4.24).

Eine Korrelation zwischen der dermalen Belastung und den Urinwerten wurde von der Erlanger Arbeitsgruppe durchgeführt. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen den Biomonitoringwerten und der dermalen Gesamtbelastung sowie der Applikationsdauer wurde nicht gefunden. Die separat durchgeführten Auswertungen hinsichtlich der zum Einsatz bzw. nicht zum Einsatz gekommener Schutzausrüstung zeigten ebenfalls keine Korrelationen. Die PSM-Anwender schieden hinsichtlich der nicht beruflich exponierten Probandengruppe erwartungsgemäß stets höhere Konzentrationen der erwarteten Metaboliten aus (ANGERER et al. 1999).

6 Schlussfolgerungen und Empfehlungen für die Praxis

- Führung und Archivierung persönlicher Spritztagebücher mit Auflistung des Expositionsumfanges sowie der eingesetzten PSM für jeden Arbeitnehmer, der direkten oder auch indirekten Kontakt mit Pestiziden hat.
- Zur quantitativen Expositionserfassung (inhalativ und dermal) besteht die Option für zusätzliche Pad-Untersuchungen, Handabwaschung, Personal-Air-Sampler und Biomonitoring.
- Biomonitoring stellt sich als eine genaue und einfache Variante zur Prüfung der erfolgten individuellen Gesamtexposition (interne Belastung) dar.
- Es existieren Verfahren des Biomonitoring hinsichtlich der Quantifizierung der Exposition gegenüber organischen Phosphorsäureestern, Carbamaten, Dithiocarbamaten und Pyrethroiden.
- Verzicht von mehrfach verwendbarer Arbeitskleidung, hin zum Trend der Einmal-Kleidung bei PSM-Applikationen (ähnlich der OP-Kleidung), um der Gefahr einer zusätzlichen dermalen Belastung mit kontaminierten Materialien zu verhindern. Schaffung von Waschgelegenheiten (Duschen) nach Spritzapplikation.
- Strikter Arbeitsschutz, insbesondere das Tragen von Handschuhen ist unabdingbar bei Tätigkeiten mit direktem Umgang (speziell Anmischen in der Mischstation) von unverdünnten Pestiziden. Ein gänzlicher Verzicht des manuellen Anmischens senkt die dermale Handbelastung im Obstbau erheblich.
- Bei der Pestizidausbringung auf den Feldern ist eine Atemschutzprophylaxe (Voll- und Halbmasken) wegen der möglicherweise auftretenden Pestizidabdrift sowie der Kontamination der Traktorenkabine zu empfehlen.
- Beim Einsatz in geschlossenen Räumen (Gewächshaus) ist das Einhalten von Präventivzeiten nach Pestizidapplikation vor dem Wiederbetreten unabdingbar.
- Permanente wissenschaftliche Forschung zur Überprüfung eventueller Interaktionen bei gleichzeitiger Verwendung von mehreren Pestiziden sowie Aufstellen von weiteren Richtlinien (UVV) zum Schutz der Angestellten.
- Elementare Schulung des Anwenders in Punkten der ersten Hilfe, Neuerungen in der Pestizidbranche, Pestizideinsatz hinsichtlich ihres Wirkspektrums durch Schulungspersonal.

- In Anbetracht der verschiedenen Arbeitsplätze (Mischstation, Traktorenkabine) sowie der Arbeitsmittel (Arbeitskleidung, Sprühutensilien) muss Aufklärung zur Fehlervermeidung, Schulungsmaßnahmen, kontinuierliche Kontrollen und Prüfungen der jeweiligen PSM-Konzentrationen erfolgen.
- Einsatz neuer Technik sowie Automatisierung des Ausbringverfahrens unter Einbeziehung der jetzt schon vorhandenen Möglichkeiten von Gewächshauskonstruktionen und Inneneinrichtungen zur Installation der Technik (Nebelgeräte). Hierdurch kann eine Optimierung der Ablagerungsrate und Verteilungsgenauigkeit der Wirkstoffe auf den Pflanzen während der Spritzapplikation erfolgen. Sekundär würde es zu einer Expositionsverminderung des Anwenders kommen.
- Gründliche Inventuren, Kontrollen der Gerätetechnik und Bestandsaufnahmen sämtlicher Wirkstoffe, die zum Einsatz kommen, mit deren spezifischer Toxizität.
- Betonierung fester Arbeitsplätze (Mischstation, Reinigung- und Bestückungsplätze) zum Schutz unerkannter Kontamination sowie Prophylaxe der Akkumulation von Wirkstoffen (Altlastenbildung) im Boden.
- Sachgemäße Beseitigung der Pflanzenschutzmittelverpackung durch Rückgabe an den Hersteller.
- Nutzung alternativer Möglichkeiten zur PSM-Applikation (biologischer Pflanzenschutzmaßnahmen, integrierter Pflanzenschutz).

7 Literaturverzeichnis

Ahlborg, U., G.; Lipworth, L.; Titus-Ernstoff, L., et al.: Organochlorine compounds in relation to breast cancer, endometrial cancer, and endometriosis: An assessment of the biological and epidemiological evidence. Crit. Rev. Toxicol. 25 (1995), 463-531

Amtliche Mitteilungen der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (Hrsg.): Zulassung von Biozid-Produkten – neue Aufgaben für die BAuA 02/2002, 3-5

Anastassiadas, M.; Scherbaum, E.: Multimethode zur Bestimmung von Pflanzenschutz- und Oberflächenbehandlungsmittel-Rückständen in Zitrusfrüchten GC-MSD. 93 (1997) 316-325

Angerer, J.; Straube, E.; Krüger, E.; Bradatsch, M.; Schiele, R., Karpinsky, C.; Bartsch, R.: Untersuchungen zur Belastung und Langzeitwirkung beruflicher Pflanzenschutzmittelexposition. Schriftreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin. Dortmund/Berlin (1999)

Appel, K. E.; Gericke, S.: Zur Neurotoxizität und Toxikokinetik von Pyrethroiden. Bundesgesundhbl 6 (1993), 219-228

Appel, K. E.; Michalak, H.: Zur Toxikologie der Pyrethroide. VDI-Berichte Nr. 1122 (1994), 401-424

Apra, C.; Sciarra, G.; Sartorelli, P.; Desideri, E.; Amati, R.; Sartorelli, E.: Biological monitoring of exposure to organophosphorus insecticides by assay of urinary alkylphosphates: influence of protective measures during manual operations with treated plants. Int Arch Occup Environ Health 66 (1994), 333-338

Arbeitsmedizin Aktuell: Chemischer Pflanzenschutz. Heft 6 (1994), 183-201

B. C. Research: Exposure of tree seedling nursery employees to captan, benomyl and chlorothan oil. B. C. Research project number 4-02-94 (1988)

Barrot, R.: Pflanzenschutzmittel auf Blumen – sind Floristen gefährdet? Ergo-Med. 4 (2000), 161-167

Barthel, E.: Epidemiologische Untersuchungen zur Krebshäufigkeit bei exponierten Schädlingsbekämpfern. Prax Klin Pneumol 39 (1985), 830-831

Barthel, E.; Krecklow, K.; Krecklow, B.: Ergebnisse der respiratorischen Funktionsanalyse bei Pflanzenschutzmittel-Exponierten in der Landwirtschaft. Z Gesamte Hyg (1977), 636-639

Batel, W.: Belastung des Arbeitsplatzes beim Ausbringen von Pflanzenschutzmitteln durch Spritzen und Sprühen. Grundl Landtechnik 32 (1982), 113-124

Batel, W.: Zur inhalativen und dermalen Anwenderexposition bei Arbeiten zum Pflanzenschutz. Staub - Reinhalt Luft 44 (1984), 192-195

Beitz, H.; Schmidt, H. H.; Hörnicke, E.; Schmidt, H.: Erste Ergebnisse der Analyse zur Anwendung von Pflanzenschutzmitteln und ihren ökologisch-chemischen und toxikologischen Auswirkungen in der ehemaligen DDR. Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land-und Forstwirtschaft Braunschweig, Berlin: Paul Paray 1991, Heft 274

Binner, R.; Wolf, N.; Schmidt, H.; Beitz, H.: Das Grundwassermodell TERRA – eine Entscheidungshilfe für den Pflanzenschutzmitteleinsatz in Trinkwasserschutzgebieten. Nachr. –Bl. Pflanzenschutz Berlin 44 1990, 97-100

Bitman, J.; Cecil, H. C.: Estrogenic activity of DDT analogs and polychlorinated biphenyls. J Agric Food Chem 18 (1970), 1108

Blair, A.; Dosemeci, M.; Heineman, E., F.: Cancer and other causes of death among and female farmers from twenty-three states. Am. J. Ind. Med. 23 (1993), 729-742

Blair, A.; Malke, H.; Cantor, K., P.; Burmeister, L.; Wiklund, K.: Cancer among farmers. A review. Scand J Work Environ Health. 11 (1985), 397-407

Blair, A.; Zahm, S. H.: Cancer among farmers. Occup Med 6 (1991), 335-354

Bowra, G. T.; Duffield, D., P.; Osborn, A., J.; et al.: Premalignant and neoplastic skin lesion associated with occupational exposure to "tar" by products during manufacture of 4,4'-bipyridyl. Br. J. Ind. Med. 39 (1982), 76-81

Brokopp, C. D.; Wyatt, J. L.; Gabica, J.: Dialkyl phosphates in urine samples from pesticide formulators exposed to disulfoton and phorate. Bull Environ Contam Toxicol 26 (1981), 524-529

Brouwer, D. H.; Brouwer, R.; De-Mik, G.; Maas, C. L.; van Hemmen, J. J.: Pesticides in the cultivation of carnations in greenhouse. Part I: Exposure and concomitant health risk. Am Ind Hyg Assoc J 53 (1992), 575-581

Burmeister, L., F.; Everett, G., D.; Van Lier, S., F.; Isacson, P.: Selected cancer mortality and farmer practices in Iowa. Am. J. Epidemiol. 118 (1983), 72-77

Byers, M. E.; Kamble, S. T.; Witkowski, J. F.; Echtenkamp, G.: Exposure of a mixer-loader to insecticides applied to corn via a center-pivot irrigation system. Bull. Environ Contam Toxicol. 49 (1992), 58-65

Cessna, A., J.: Pesticide safety: Agriculture Canada Publication 1825E; Cat No. A43-1825/1988E (Regina, SASK)

Clavel, J.; Hémon, D.; Mandereau, L.; Delemotte, B.; Séverin, F.; Flandrin, G.: Farming, pesticide use and hair-cell leukemia. Scand J Work Environ Health 22 (1996), 285-293

Comer, S., W.; Staiff, D., C.; Armstrong, J., F.: Exposure of workers to carbaryl. Bull Environ Contam Toxicol 13(4), (1975), 385-391

Davis, D. L.; Blair, A.; Hoel, D., G.: Agricultural exposure and cancer trends in developed countries. Environ Health Perspect. 100 (1992), 39-44

Davis, J. E.; Stevens, E., R.; Staiff, D., C.: Potential exposure of apple thinners to azinphosmethyl and comparison of two methods for assessment of hand exposure. *Bull Environ Contam Toxicol* 31. (1983), 631-638

De Jonge, J. O.; Easter, E.: Protective apparel for dermal reduction in pesticide application. Publ. Doc (Contract No. 812486 – 01 – 0), Werl. U.S.; EPA/ORD, Cincinnati, OH 45268, 86 pp (1987)

Deschamps, D.; Questel, F.; Baud, F., J.; Gervais, P.; Dally, S.: Persistent asthma after acute inhalation of organophosphate insecticide. *Lancet* 344 (1991), 1712

Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe (Hrsg.): MAK- und BAT-Werte-Liste 1998. Weinheim: Wiley-VCH 1998

Dimitrow, B.: Ermittlung des Expositions-niveaus und Untersuchung ausgewählter Parameter des Gesundheitszustandes von pflanzenschutzmittelexponierten Werktätigen. Dissertation, Medizinische Akademie Erfurt 1990

Duncan, R. C.; Griffith, J.: Monitoring study of urinary metabolites and selected symptomatology among Florida citrus workers. *J Toxicol Environ Health* 16 (1985), 509-521

Easter, E., P.; Leonas, K.; De Jonge, J. O.: A reproducible method for the extraction of pesticide residues from fabrics. *Bull Environ Contam Toxicol* 31 (1983), 738-744

Edwards, C. A.: Pesticide as environmental pollutants. In: Ekström, G., ed *World Directory of Pesticide Control Organisations*. Trowbridge, Wiltshire (UK): Redwood Books Ltd. Crop protection publications UK. (1994), 1-23

Eriksson, M.; Hardell, L.; Berg, N., O.; Möller, T.; Axelson, O.: Soft-tissue sarcomas and exposure to chemical substances. A new case-referent study. *Br. J Ind. Med.* 38 (1981), 27-33

Eriksson, M.; Karlsson, M.: Occupational and other environmental factors and multiple myeloma: A population based case-control study. *Br. J Ind. Med.* 49 (1992), 95-103

Fengsheng, He.; Haibing, Xu.; Fukuang, Qui.; Li, Xu.; Jinxiang, H., Xiwen, He.: Intermediate myasthenia syndrome following acute organophosphates poisoning – an analysis of 21 cases. *Human & Experimental Toxicology* 17 (1998), 40-45

Fenske, R. A.; Blacker, A. M.; Hamburger, S. J.; Simon, G., S.: Worker exposure and protective clothing performance during manual seed treatment with lindane. *Arch Environ Contam Toxicol* 19 (1990), 190-196

Field Surveys of exposure to pesticides: WHO Standard protocol, Technical Monograph 7 1982

Figà-Talamanca, I.; Mearelli, I.; Valente, P.; Bascherini, S.: Cancer mortality in a cohort of rural licensed pesticide users in province of Rome. *Int J Epidemiol* 22 (1993), 579-583

Flanningan, S., A.; Trucker, S., B.; Key, M., M.; Ross, C., E.; Fairchild, E., J.; Grimes, B., A.; Harrist, R., B.: Synthetic pyrethroid insecticides: a dermatological evaluation. *Br. J. Ind. Med.* 42 (1985), 363-372

Flodin, U.; Fredricksson, M.; Persson, B.; Axelson, O.: Chronic lymphatic leukemia and engine exhaust, fresh wood, and DDT: A case-referent study.. *Br. J Ind. Med.* 45 (1988), 33-38

Franz, C., H., L.: Einsatz von Pflanzenschutzmitteln im Arzneipflanzenbau. *Pharma. und Zeit.* 13 (1984), 161-171

Fromme, H.: Anwendung von Pestiziden in Innenräumen unter besonderer Berücksichtigung der Pyrethroide, Teil 1. *Gesundh Wes* 53 (1991), 132-137

Fromme, H.: Anwendung von Pestiziden in Innenräumen unter besonderer Berücksichtigung der Pyrethroide, Teil 2. *Gesundh Wes* 53 (1991), 662-667

Gallo, M. A.; Lawryk, N. J.: Organic phosphorus pesticides. In: Hayes, W. J. Jr.; Laws, E. R. Jr. (Hrsg.): *Handbook of pesticide toxicology. Volume 2 Classes of pesticides*, Chapter 16. San Diego: Academic Press 1991

Ganzelmeier, H.; Rautmann, D.; Spangenberg, R.; Streloke, M.; Herrmann, M.; Wenzelburger, H., J.; Walter, H., F.: Untersuchungen zur Abdrift von Pflanzenschutzmitteln, *Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für LandAspects of Applied Biology* 17 (1988), 351-361

Garry, V. F.; Kelly, J. T.; Sprafka, J. M.; Edwards, S.; Griffith, J.: Survey of health and use characterization of pesticide applicators in Minnesota. *Arch Environ Health* 49 (1994), 337-343

Gartenbau Berufsgenossenschaft Technische Abteilung: Pflanzenschutzgefahren und Schutzmaßnahmen. (1989), S.14

Gessner, T.; Jakubowski, M.: Diethyldithiocarbamic acid methyl ester, a metabolite of disulfiram. *Biochem Pharmacol* 21 (1972), 219-230

Goedicke, H. J.; Thiele, E.; Woresck, S.: Zulässige dermale Expositions-dosis und Sicherheitswert für Pflanzenschutzmittelrückstände als arbeitshygienische Normative für die Bewertung der Exposition. *Z. gesamte Hyg.* 36 (Heft 5/1990) 248-250

Goedicke, H. J.; Thiele, E.; Woresck, S.: Zulässige dermale Expositions-dosis und Sicherheitswert für Pflanzenschutzmittelrückstände als arbeitshygienische Normative für die Bewertung der Exposition. *Z Gesamte Hyg* 36 (1990), 248-250

Goedicke, H.-J.: Hygienisch – toxikologische Bewertung des Einsatzes von chemischen Pflanzenschutzmitteln unter Glas und Platten sowie im intensiven Apfelanbau. Diss. B, Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, Berlin (1985)

Goedicke, H.-J.: Zum Rückstandsverhalten von Pflanzenschutzmitteln auf Pflanzenoberflächen. *Z Gesamte Hyg* 34 (1988), 279-282

Goedicke, H.-J.; Hoyer, J.: Arbeitshygienische Probleme beim Einsatz von Pflanzenschutzmitteln und Möglichkeiten der Expositionsnormierung. Nachr Bl Pflanzenschutz DDR 38 (1984), 150-154

Gompertz, D.: Organophosphorus pesticides. In: World Health Organization (Hrsg.): Biological monitoring of chemical exposure in the workplace. Guidelines Volume 1 Geneve 1996

Guo, Y., L.; Wang, B.; Lee, C., C.; Wang, J., D.: Prevalence of dermatoses and skin sensitisation associated with use of pesticides in fruit farmers of southern Taiwan. Occup Environ Med 53 (1996), 427-431

Hardell, L.; Eriksson, M.: The association between soft-tissue sarcomas and exposure to phenoxyacetic acids. A new case-referent study. Br. J Cancer. 62 (1988), 652-7656

Hardell, L.; Eriksson, M.; Lenner, P.; Lundgren, E.: Malignant lymphoma and exposure to chemicals, especially organic solvents, chlorophenols and phenoxyacetic acids. A case-control study. Br. J Cancer. 43 (1981), 169-176

Hardell, L.; Sandström, A.: Case-control study: soft-tissue sarcomas and exposure to phenoxyacetic acids or chlorophenols. Br. J Cancer. 39 (1979), 711-717

Harmuth, P.: Sekundennachweis Pflanzenschutz/Acker-, Garten-, Obst-, Zier- und Weinbau. Eugen-Ulmer-Verlag. Stuttgart (1990), 13-17, 62-67, 75-92

Hartman, D., E.: Neuropsychological Toxicology – Identification and Assessment of Human Neurotoxic Syndromes. New York (1995), 340

Hayes, A.L.; Wise, R. A.; Weir, F. W.: Assessment of occupational exposure to organophosphates in pest control operators. Am Ind Hyg Assoc J 41 (1980), 568-575

Hayes, W. J. Jr.; Laws, E. R. Jr. (Hrsg.): Nonanticholinesterase effects of organic phosphorus compounds. Handbook of Pesticide Toxicology. Volume 2 Classes of Pesticides. San Diego: Academic Press 1991

He, F.; Sun, I.; Hon, K.; Wu, Y.; Yao, P.; Wong, S.; Lin, L.: Effect of pyrethroid insecticides on subjects engaged in packing pyrethroids. Br J Industr Med 45 (1988), 548-551

Heitefuß, R.: Pflanzenschutz-Grundlagen der praktischen Phytomedizin. 2. Auflage, New York. Thieme-Verlag (1987) 113-118

Hildebrandt, A.; Schön, H.; Meyer, E.: Expositionsdauer beim chemischen Pflanzenschutz im Ackerbau. Landtechnik (3/1990) 120-121

Hinz, T.: Gesundheitsrisiken durch den Einsatz von Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft. Zbl Arbeitsmed 47 (1997), 61-64

Hoernicke, E.; Nolting, H.-G.; Westphal, D.: Hinweis in der Gebrauchsanleitung zum Schutz von Personen bei Nachfolgearbeiten in mit Pflanzenschutzmitteln behandelten Kulturen (worker re-entry). Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft. Fachgruppe Chemische Mittelprüfung, Braunschweig Nachrichtenblatt des deutschen Pflanzenschutzdienst (10/1996) 267-269

Industrieverband Agrar e V. (Hrsg.): Jahresbericht-komplett:
<http://www.iva.de/infobereich>

Industrieverband Agrar e V. (Hrsg.): Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln: Physikalische- chemische und toxikologische Daten. München: BLV Verlagsgesellschaft mbH 1990

Inkmann-Koch, A.: Schutzanzug und Handschuhe - Standardausstattung des Anwenders. Pflanzenschutz-Praxis 1 (1989), 38-39

Innes, J., R., M.; Ulland, B., M.; Valeria, M., G.; et al.: Bioassay of pesticides and industrial chemicals for tumorigenicity in Mice: A preliminary note. JNCI.42 (1969), 1101-1114

International Agency for Research on Cancer: DDT and Associated Compounds (Review). Occupational Exposures in Insecticide Application, and Some Pesticides. Lyon, France: IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Humans, Vol. 53: 179-249

Jeyaratnam, J.: Acute pesticide poisoning: a major global health problem. World Health Stat Q 43 (1990), 139-144

Jürgens, W., W.: Gesundheitsrisiken in der Landwirtschaft-eine kurz gefaßte Übersicht. ErgoMed Heft 2 (1998), 56-64

Kamenczak, A.; Jasinska-Kolawa, K.; Targosz, D.; Szkolnicka, B.; Sancewicz-Pach, K.: Acute Pesticides Poisoning in the Krakow Department of Clinical Toxicology in 1986-1995. Przegląd Lekarski 54/10 (1997), 671-676

Kangas, J.; Manninen, A.; Liesivuori, J.: (1995) Occupational exposure to pesticides in Finland. In: Abstracts from research to prevention. Managing occupational and environmental health hazards. S. 52. Symposium 20.-23. März 1995, Helsinki

Kangro, C.: Schutz bei der Anwendung giftiger Pflanzenschutzmittel. Staub-Reinhalt Luft 33 (1973), 150-153

Kaplan, J. G.; Kessler, J.; Rosenberg, N.; Pack, D.; Schaumburg, H. H.: Sensory neuropathy associated with Dursban (chlorpyrifos) exposure. Neurology 43 (1993), 2193-2196

Kaul, P.; Ganzelmeier, H.; Henning, H.; Wygoda, H., J.: Vertikalverteilungsmessung an Sprühgeräten für den Obstbau. Nachrichtenblatt des deutschen Pflanzenschutzdienst (5/1995) 109 –115

Kaul, P.; Gebauer, S.; Neukampf, R.; Ganzelmeier, H.: Modellierung der direkten Abtrift von Pflanzenschutzmitteln–Pflanzenschutzgeräten für Flächenkulturen. Nachrichtenblatt des deutschen Pflanzenschutzdienst (2/1996) 21-31

Kawer, N. S.; Gunter, F. A.; Serat, W., F.; Iwata, Y.: Penetration of soil dust through woven and nowoven fabrics. J. Environ. Sci. Health. B 13 (4) (1978), 401-415

Kirsch, K.; Voigt-Kipsch, C.; Wicke, H., J.: Die Leistungsgrenzen des Menschen beim Tragen von Atemschutz und Schutzanzügen. Arbeitsmed. Sozialmed. Präventivmed. 20 (1985), 173-176

Knox, J., M.; ; Trucker, S., B.; Flanningan, S., A.: Paresthesia from cutaneous exposure to pyrethroid insecticides. Arch. Dermatol. 120 (1984), 744-746

Koch, H.; Weißer, P.; Knewitz, H.: Überlegungen zu Dosierung und Sprühgeräteeinstellung beim Pflanzenschutz im Erwerbsobstbau. Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienst (2/1997) 34-38

Kogevinas, M.; Sarraci, R.; Winkelmann, R., et al.: Cancer incidence and mortality in woman occupationally exposed to chlorophenoxy herbicides, chlorophenols and dioxins. Cancer causes Control. 4 (1994), 547-553

Konietzko, H.: Vergiftungen durch Schädlingsbekämpfungsmittel. Internist prax. 20 (1980) 277-282

Kotwica, M.; Czerczak, S.; Rogaczewska, A.: The Pattern of Acute Poisonings with Pesticides in Poland during the Periods 1989-1990 and 1994-1995. Przegląd Lekarski 54/10 (1997), 689-692

Kramer, W.; Sass, O.; Beck, E.: Zur Entwicklung und Anwendung von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln unter Beachtung der Belange des Umweltschutzes. Chem Techn 25 (1973), 420-422

Kraus, V.: Die Zweitanmelderproblematik im Pflanzenschutzrecht-Rechtsvergleich zwischen den Regelungen der EG-Richtlinienüber das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln und des deutschen Pflanzenschutzgesetzes unter besonderer Berücksichtigung des nationalen Verfassungsrechts: Europäische Hochschulschriften, Bd. 1471; 1993

Krüger, E.: Ausreichender Atemschutz in der Schädlingsbekämpfung. Der praktische Schädlingsbekämpfer 43 (1991a), 216-221

Krüger, E.: Fachkenntnis verringert das Risiko. Der praktische Schädlingsbekämpfer 45 (1993a), 179-181

Krüger, E.: Für ausreichenden Körperschutz sorgen. Der praktische Schädlingsbekämpfer 43 (1991c), 124-126

Krüger, E.: Handschutz in der Schädlingsbekämpfung. Der praktische Schädlingsbekämpfer 43 (1991b), 180-181

Krüger, E.: Pestizideinsatz und Vorsichtsmaßnahmen. Der praktische Schädlingsbekämpfer 45 (1993b), 29-35

Krüger, E.: Pflanzenschutzmittelrückstände auf den Händen nach Applikationsarbeiten in Landwirtschaftsbetrieben. Arbeitsmed Sozialmed Umweltmed 32 (1997), 177-179

Krüger, E.; Böckmann, R.: Schädlingsbekämpfungsrückstände in Innenräumen nach Bekämpfungsmaßnahmen zum Zeitpunkt des ersten Wiederbetretens. In: Schiele, R.; Beyer, B.; Petrovitch, A. (Hrsg.): Dokumentationsband über die Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin e.V., 35. Jahrestagung in Wiesbaden vom 15. bis 18. Mai 1995. Fulda: Rindt-Druck 1995, 151-152

Krüger, E.; Straube, E.: Pflanzenschutzmittelanwender. Arbeitsmed Sozialmed Umweltmed 31 (9/1996), 1-3

Krüger, E.; Thiele, E.: Dermale Pestizidkontamination bei Pflanzenschutzmittelanwendern. In: Schäcke, G.; Ruppe, K.; Vogel-Sühlig, Ch. (Hrsg.): Bericht über die 31. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin e. V. in Berlin vom 11. bis 14. März 1991. Stuttgart: Gentner 1991, 393-396

Krüger, E.; Werth, B.: Untersuchungen zur Pestizidkontamination bei Hackfruchtarbeiten in Landwirtschaftsbetrieben. Arbeitsmed Sozialmed Präventivmed 28 (1993), 9-12

Krüger, E.; Wittig, M.: Untersuchungen zur beruflichen Anwendung des Pyrethroids Deltamethrin. In: Kreutz, R.; Piekarski, C. (Hrsg.): Bericht über die 32. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin e. V. in Köln vom 18. bis 21. März 1992. Stuttgart: Gentner 1992, 92-96

Krüger, E.; Straube, E.: Vergleichsstudie zur dermalen Belastung und Raumluftkonzentration der Schädlingsbekämpfer während der Pestizidapplikation in Innenräumen. In: Hallier, E.; Bünger, J. (Hrsg.): Dokumentationsband über die 38. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin e.V. in Wiesbaden vom 11. bis 14. Mai 1998. Fulda: Rindt-Druck 1998, 605-607

Leonas, K.; Easter, E., P.; De Jonge, J. O.: Effect of fabric characteristics on pesticide penetration through selectet appared fabrics. Bull Environ Contam Toxicol 43 (1989), 231-238

Linnet, M., S.; Malker, H., S., R.; McLaughlin, J. K., et al.: Non – Hodgkin‘ lymphoma and occupation in sweden: A registry based analysis. Br. J. Ind. Med. 50 (1993), 70-84

Lisi, P.: Sensitization risk of pyrethroid insecticides. Contact Dermatitis 26 (1992), 349-350

Löbel, H.: Dissertation A, Medizinische Akademie Erfurt (1980)

Löbel, H.; Schunk, W.: Zur Exposition und Gesundheitsgefährdung der Werktätigen in Gewächshäusern durch Rückstände cholinesterasehemmender Pflanzenschutzmittel.: Z. ges. Hygiene 28g (1982), 697-700

Lohs, K.: Neurotoxische Spätschäden phosphororganischer Verbindungen. Z ärztl Fortbild 78 (1984), 593-596

Lonsway, J. A.; Byers, M. E.; Dowla, H. A.; Panemangalore, M.; Antonious, G. F.: Dermal and respiratory exposure of mixers/sprayers to acephate, methamidophos, and endosulfan during tobacco production. Bull Environ Contam Toxicol 59 (1997), 179-186

Lotti, M.: The Pathogenesis of Organophosphate Polyneuropathy. Critical reviews in toxicology 21 (1992), 465-487

Louhevaara, V.; Tuomi, T.: Belastung und Beanspruchung bei industriellen Tätigkeiten unter Atemschutz. Arbeitsmed. Sozialmed. Präventivmed. 20 (1985), 25-31

Louhevaara, V.; Tuomi, T.: Cardiorespiratory effects of respiratory protective devices during exercise in well-trained men. Eur. J. Appl. Physiol. 52 (1984), 340-345

Lundehn, J.-R.; Westphal, D.; Kieczka, H.; Krebs, B.; Löcher-Bolz, S.; Maasfeld, W.; Pick, E. D.: Einheitliche Grundsätze zur Sicherung des Gesundheitsschutzes für den Anwender von Pflanzenschutzmitteln. Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft. Berlin 1992, Heft 277

Maroni, M.; Fait, A.: Health effects in man from long-term exposure to pesticides. A review of the 1975-1991 literature. International Center for Pesticides Safty. Toxicology 78 (1993), 1-104, 151-174

Marquardt, H.; Schäfer, S. G. (Hrsg.): Lehrbuch der Toxikologie, Mannheim: BI Wissenschaftsverlag 1994

McConnell, R.; Keifer, M.; Rosenstock, L.: Elevated tactile vibration threshold among worker previously poisoned with methamidofos and other pesticides. Am. J. Ind. Med. 25 (1994), 325-334

McDuffie, H. H.; Klassen, D. J.; Dosman, J. A.: Is pesticide use related to the risk of primary lung cancer in Saskatchewan. J Occup Med 32 (1990), 996-1002

Mearns, J.; Dunn, J.; Lees-Haley, P., R.: Psychological effects of Organophosphate Pesticides: A review and call for research by Psychologists. J. of clinical Psychology 50 (1994), 286-294

Meinert, I.; Mittnacht, D.: Integrierter Pflanzenschutz Unkräuter, Krankheiten und Schädlinge im Ackerbau. Stuttgart: Ulmer Eugen 1992

Meulenbelt, J.; De Vries, I.: Acute Work-Related Poisoning by Pesticides in the Netherlands; a one year follow-up study. Przegląd Lekarski 54/10 (1997), 665-670

Milham, S.; Hesser, J., E.: Hodgkin's Disease in woodworkers. Lancet. 2 (1967), 136-137

Moses, M.: Pesticides related health problems and farmworkers. AAOHN J 37(1989), 115-130

Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes: Zugelassene Schutzmittel 1997. Heft 10/1997, 270

Nau, H.: Toxicokinetik. In: Marquardt, H.; Schäfer, S.G. (Hrsg): Lehrbuch der Toxikologie. Mannheim: BI Wissenschaftsverlag 1994, 37

Nishiyama, K.: Studies on the evaluation method of respiratory exposure to pesticide spray. J Japan farm village 30 (1982), 1034-1041

Nitzsche, C.: Untersuchungen zur externen Exposition gegenüber Pestiziden in Gewächshausanlagen, zu gesundheitlichen Beschwerden exponierter Personen und Maßnahmen der Expositionsminde rung unter besonderer Berücksichtigung von Präventivzeiten. Dissertation, Univ. Greifswald 1993

O'Melly, M.: Clinical evaluation of pesticide exposure and poisoning. Lancet 349 (1997), 1161-1166

Orlando, J.; Branson, D. ; Ayres, G.; Leavitt, R.: The penetration of formulated Gluthion spray through selected fabrics. J. Environ. Sci. Health. B 16 (5) (1981), 617-628

Parkin, C., S.; Merritt, C., R.: The measurement and Prediction of spray drift. **Arvidsson, A.; Hagenvall, H.; Rowinski, R.:** A standard method for investigation of spray drift. CIGR XII world congress on agricultural engeneering. Milano 1994

Perger, G.: Untersuchungen zur Belastungs-Beanspruchungs-Beziehung beim beruflichen Umgang mit Pestiziden in der Landwirtschaft. Dissertation, Univ. Greifswald 1984

Perger, G.; Krüger, E.; Krauße, T.; Schilling, U.: Untersuchungen zur Dichlorvos (DDVP)-Exposition und biologische Antwortreaktion bei Schädlingsbekämpfern. Zbl Arbeitsmed 41 (1991), 7-11

Perger, G.; Szadkowski, D.: Wirkungsweise und Toxicologie von Pyrethroiden mit besonderer Berücksichtigung des berufsbedingten Expositionsrisikos. Deutsches Ärzteblatt Heft 15 (1994), 701-704

Perkow, W., Ploss, H. (Hrsg.): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. 3. Aufl. Berlin, Hamburg: Parey 1996

Persson, B.: Occupational exposure and malignant lymphoma. Doctoral thesis, Department of Occupational and Environmental Medicin, Faculty of Health Sciens, Linköping University, Sweden, (1995), Linköping University Medical Dissertations, No. 475

Persson, B.; Dahlander, A., M.; Fredricksson, M.; Noorlind Brage, H.; Ohlson, C., G.; Axelsson, O.: Malignant lymphoma and occupational exposures. Br. J Ind. Med. 46 (1989), 516-520

Persson, B.; Fredricksson, M.; Ohlson, C., G.; Boeryd, B.; Axelsson, O.: Some occupational exposures as risk factors for malignant lymphoma. Br. J cancer. 72 (1993), 1773-1778

Persson, H.; Palmborg, M.; Irestedt, B.; Westberg, U.: Pesticide Poisoning in Sweden – Actual situation and changes over a 10 year period. Przegląd Lekarski 54/10 (1997), 657-661

Petrovitch, A.; Böttner, S.; Schiele, R.: Verteilung von Berufskrankheiten Pflanzenschutzmittelexponierter in den alten und neuen Bundesländern - eine Analyse anerkannter BK-Fälle des Zeitraumes 1982 - 1990. Arbeitsmed Sozialmed Umweltmed 32 (1997), 87-90

Popendorf, W. J.; Spear, R. C.; Leffingwell, J.T.; Yager, J.: Harvester exposure to zolone (phosalone) residues in peach orchards. Journal occup. Med. 21. (1979), 189-194

Potter, W., T.; Garry, V.; F., Kelly, J., T.: Radiometric assay of red cell and plasma cholinesterase in pesticide applicators from Minnesota. Toxicol Appl Pharmacol (1994)

Rees, H.: Exposure to sheep dip and the incidence of acute symptoms in a group of Welsh sheep farmers. Occup Environ Med 53 (1996), 258-263

Reeves, J.: Household insecticide-associated blood dyscrasias in children. Amer. J. Pediatr. Hematol. Oncol. 4 (1982), 438-439

Reif, J.; Pearce, N.; Kawachi, I.; Fraser, J.: Soft tissue sarcoma, non -Hodkin's lymphoma and other cancers in New Zealand forestry workers. Int. J. Cancer 43. (1989), 49-54

Savage, E., P.; Keefe, T., J.; Mounce, L., M.; Heaton, R., K.; Lewis, J., A.; Burcar, P., J.: Chronic neurological impairment of acute organophosphate pesticide poisoning. Archives of Environmental Health 43 (1988), 38-45

Schmidt, H. H.: Die Wirkstoffmeldungen nach §19 des Pflanzenschutzgesetzes. Ergebnisse aus den Meldeverfahren für das Jahr 1995 im Vergleich zu den Jahren 1993 und 1994. Nachrichtenbl Deut Pflanzenschutz 50 (1998), 79-88

Schmidt, H. H.: Ergebnisse der Wirkstoffmeldungen für Pflanzenschutzmittel nach §19 des Pflanzenschutzgesetzes für die Jahre 1996 und 1997 im Vergleich zum Jahre 1995. Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes. Heft 6/1999, 137-145

Schmidt, K.; Wagner, R.; Merz, F.: Untersuchungen zur Minimierung der Boden- und Luftbelastung durch Pflanzenschutzmittel in Gewächshäusern bei verbesserter biologischer Wirksamkeit.: Pflanzenschutztechnik im Gewächshäusern Arbeitspapier 239 1997, 7-14

Schmidt, R.: Cutaneous porphyria in Turkey. N. Engl. J. Med. 263 (1994), 393-398

Schwahn, P.; Becker, H. G.: 40 Jahre Pflanzenschutz in der DDR. Nachr. Bl. Pflanzenschutz DDR 42 (1989), 25-26

Schwompe, A. D.; Goydan, R.; Ehntholt, D.; Frank, U.; Nielsen, A.: Permeation resistance of glove materials to agriculture pesticides. Am. Ind. Hyg. Assoc. J 53 (1992), 353-361

Seidler, H.; Härtig, M.; Schnaak, W.; Engst, R.: Untersuchungen über den Metabolismus einiger Insektizide und Fungizide in der Ratte. 2. Mitt., Verteilung und Abbau von ¹⁴C-markiertem Maneb. Nahrung 14 (1970), 363-373

Senanayake, N.; Karalliedde, L.: Neurotoxic effects of organophosphorus insecticides. An intermediate Syndrom. New. England J. of Medicine 316 (1987), 761-763

Shuyang, C.; Zuowen, Z.; Fengsheng, H.; Peipei, Y.; Yiqun, W.; Jinxiu, S.; Lihui, L.; Quanguai, L.: An epidemiological study on occupational acute pyrethroid poisoning in cotton farmers. Br. J. Ind. Med. 48 (1991), 77-81

Siebers, J.; Wittich, K.; P.; Böttcher, S.; Haenel, H., D.: Untersuchung zur Luftbelastung durch Pflanzenschutzmittel in der Nähe behandelter Flächen. Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes. Heft 9/1999, 221-226

Siebers, J.; Gottschild, D.: Pflanzenschutzmittel in der Atmosphäre – Eintrag, Exposition, Deposition, Modelle, Mitteilung der Biologischen Bundesanstalt. 346 (1998), 7-25

Spiess, J.: Pflanzenschutzmittel: Emissionen, Unfallverhütung 2 Österreichischer Agrarverlag Wien (1984), 6-7

Spinti, A.: Zugelassene Pflanzenschutzmittel. Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes 48 (1996), 160

SPSS für Windows, Köhler, W.-M., Braunschweig/Wiesbaden: Vieweg&Sohn Verlagsgesellschaft mbH 1994

Stokes, L.; Stark, A.; Marshall, E.; Narang, A.: Neurotoxicity among pesticide applicators exposed to organophosphates. Occupational and Environmental Medicine 52 (1995), 648-653

Straube, E.: Non-Hodgkin-Lymphome und Pflanzenschutzmittel- Fallbericht über eine fragliche Berufskrankheit. Zbl Arbeitsmed 45 (1995), 59-65

Tarjan, R.; Kemeny, T.: Multigeneration studies on DDT in mice. Food Cosmet Toxicol. 7 (1969), 215-222

Taylor, J. S.; Wuttrich, R., C.; Lloyd, K., M.; et al.: Chloracne from manufacture of a new herbicide. Arch. Dermatol. 113 (1977), 616-619

Thiele, E.; Perger, G.; Möllmann, A.; Thiele, W.: Expositionskarakteristik, präpathologische und pathologische Normabweichungen ausgewählter Laborparameter als Folge intermittierender Pestizidexposition.: Ergebn. exp. Med. 46 (1985), 456-458

Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.): Hinweis zum Pflanzenschutz im Pflanzenbau 1998. Schriftreihe Heft 2/1998

Trucker, S., B.; Flanningan, S., A.: Cutaneous effect from occupational exposure to fenvalerate. Arch. Toxicol. 53 (1983), 195-202

Umweltbundesamt (Hrsg.): Zusammenstellung von Informationen zu Stoffeigenschaften und zum Reaktionsverhalten gefährlicher Chemikalien von Dr. Lutz Austenat und Dr. Christoph Zink, GSD Gesellschaft für Systemforschung und Dienstleistungen im Gesundheitswesen mbH Berlin Umweltforschungsplan des Bundesministers des Innern, Luftreinhalte-Forschungsbericht 10409105, UBA-FB 85-024; Erich Schmidt Verlag Berlin 1986

Unfallverhütungsvorschrift UVV 1.2: Sicherheitstechnische und arbeitsmedizinische Betreuung und spezielle arbeitsmedizinische Versorgung bei besonderer Gesundheitsgefährdung am Arbeitsplatz. Bundesverband der landwirtschaftlichen Berufsgenossenschaft e.V. Hauptstelle für Unfallverhütung, Kassel-Wilhelmshöhe Entwurf vom 23. 4. 1996

Unfallverhütungsvorschrift UVV 4.5: Umgang mit Arbeitsstoffen in der Land- und Forstwirtschaft November 1989 und Umgang mit Gefahrenstoffen, Entwurf April 1995. Bundesverband der landwirtschaftlichen Berufsgenossenschaft e.V. Hauptstelle für Unfallverhütung, Kassel-Wilhelmshöhe November 1989

Valle, M., C.; Lloret, J., B., M.; Vanderswalm, F., L.; Ciriquian, J., L., M.: Acute Poisoning by Pesticides: a Prospective Epidemiological Study in a Spanish Emergency service. Vet. Human Toxicol 35 Heft 6 (1993), 513-515

Verordnung über gefährliche Stoffe. Gefahrenstoffverordnung (GefStoffV) vom 26. August 1986 (BGBl. I S. 1470) geändert durch VO vom 16. 12. 1987 (BGBl. I S. 2721) novelliert am 26. 10. 1993 (BGBl. I S. 1782)

Wagner, R.; Hermes, H.: Exposition der Gärtner während und nach der Applikation von Dichlorvos, Methamidophos sowie Aldicarb in Gewächshausanlagen. Z Gesamte Hyg 33 (1987), 255-257

Wagner, R.; Hoyer, I.: Arbeitsplatzkonzentration von PSM während der Ausbringung im Freiland und unter Glas und Folie sowie Getreidespeichern. Z Gesamte Hyg 22 (1976), 583-585

Weigelt, E.; Scherb, H.: Statistische Diskrepanz von Gesundheitsbeschwerden nach Pyrethroidexposition – ein Belastungsgruppenvergleich. Gesundh.-Wes. 57 (1995), 792-797

WHO, World Health Organization Geneva: Technical Report Series No 513, 1973 (Safe use of pesticides: twentieth report of the WHO Expert Committee on Insecticides)

Wicker, G.; Williams, W., A.; Bradley, J., R.; Guthrie, F. E.: Exposure of field workers to organophosphorus insecticides: Archives of Environmental Contamination and Toxicology 8 (1979), 433-440

Wiezorek, C.: Schadstoffe im Alltag. Thieme Verlag Stuttgart New York (1996)

Winterlin, W. L.; Kilgore, W. W.; Mourer, C.; Schoen, S. R. : Worker reentry studies for captan applied to strawberries in California. *Jornal Agric. Food Chem* 32. (1984), 664-672

Wittig, M.; Krüger, E.: Pestizidexposition in Landwirtschaftsbetrieben der neue Bundesländer. Dokumentationsband über Verhandlungen der DGAUM e.V. 33 Jahrestagung in Wiesbaden vom 10. bis 13. Mai 1993. Hrsg. Triebig, G.; Stelzer, O.: Genter Verlag Stuttgart (1993), 589-593

Wittig, M.; Straube, E.: Empfehlungen für arbeitsmedizinische Vorsorgeuntersuchungen Pflanzenschutzmittelexponierter im Anwendungsbereich der Landwirtschaft. *Zbl Arbeitsmed* 45 (1995), 262-267

Woitowitz, H.- J.: Einfluß von gerätespezifischen Faktoren auf Träger von Atemschutzgeräten bei submaximaler, dosierter Arbeitsbelastung – Arbeitsmedizinische Aspekte - Arbeitsmedizinisches Kolloquium. Schriftreihe des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaft e. V., Bonn (1984), 97-102

Woitowitz, H.-J.: Die gesetzlichen Berufskrankheiten. In: Valentin, H.; Lehnert, G.; Petry, H.; Weber, G.; Wittgens, H.; Woitowitz, H.-J. (Hrsg.): *Arbeitsmedizin, Band 2 – Berufskrankheiten*. 3. Aufl. Stuttgart: Thieme (1985), 72-75

Worthing, C. R.; Hance, R. J.: The pesticide manual. The British Crop Protection Council. Farnham 1991

Zweig, G.; Gao, R.; Popendorf, W. J.: Simultaneous dermal exposure to captan and benomyl by strawberry harvesters. *Jornal Agric. Food Chem* 31. (1983), 1109-1113

8 Abkürzungsverzeichnis

2-PBA	2-Phenoxybenzoesäure
3-PBA	3-Phenoxybenzoesäure
AchE	Acetylcholinesterase
AZR	Agrochemische Zentren
BAT-Wert	biologische Arbeitsstofftoleranzwerte
BAuA	Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin
BBA	Biologische Bundesanstalt
BKV	Berufskrankheiten-Verordnung
Br ₂ CA	cis-3-(2,2-Dibromvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure
cis-CL ₂ CA	cis-3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure
d	Tag
DBP	Dibutylphosphat
DDT	Dichlordiphenyl-trichlorethan
DEDTMP	Diethyldithiophosphat
DEP	Diethylphosphat
DETP	Diethylthiophosphat
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DMDTP	Dimethyldithiophosphat
DMP	Dimethylphosphat
DMTP	Dimethylthiophosphat
D ^{tol}	täglich tolerierbare dermale Exposition
F-PBA.	4-Fluor-3-Phenoxybenzoesäure
GC/MS	Gaschromatographie/massenselektiver Detektor
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung
h	Stunde
HWZ	Halbwertszeit
i. e.	id est
IPF	Institut für Pflanzenschutzforschung
IPP	2-Isopropoxyphenol
KG	Körpergewicht
LD ₅₀	Lethal Dosis Fifty
m.	männlich
MAK-Wert	maximale Arbeitsplatzkonzentration
MCPBA	4-(4-Chlor-2-methylphenoxy)butansäure
min	Minute
MW	Arithmetischer Mittelwert
o. g.	oben genannt
PCB	polychlorierte Biphenyle
PFBBBr	Pentafluorbenzylbromid
PflSchG	Pflanzenschutzgesetz
PSM	Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel
St.abw.	Standardabweichung
t	Tonnen
trans-CL ₂ CA	trans-3-(2,2-Dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure
TTCA	Thiazolin-2-thion-4-carbonsäureethylester
TTCA	Thiazolidin-2-thion-4-carbonsäure
w.	weiblich

9 Verzeichnis der Abbildungen

Abb.	Bezeichnung	Seite
3.1	Positionierung der Pads	27
4.1	Wirkstoffspektrum im Obstbau im Verlauf	35
4.2	Wirkstoffspektrum im Gewächshaus im Verlauf	37
4.3	Mittlere tägliche Expositionszeit (h) im Obstbau 1995	38
4.4	Mittlere tägliche Expositionszeit (h) im Obstbau 1996	38
4.5	Mittlere tägliche Expositionszeit (h) im Obstbau 1997	39
4.6	Korrelation der Expositionszeit (bei Dithiocarbamateinsatz) mit der dermalen Gesamtbelastung im Obstbau	40
4.7	Temperatureinfluss auf die dermale Gesamtbelastung im Obstbau	56
4.8	Korrelation zwischen der Temperatur (°C) und der inhalativen Gesamtbelastung ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) im Obstbau bei Dithiocarbamatexposition	57
4.9	Wettereinfluss auf die dermale Belastung (μg) im Obstbau	58
4.10	Wettereinfluss auf die inhalative Belastung ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) im Obstbau	58
4.11	Dermale Gesamtbelastung (μg) im Obstbau im Verlauf	59
4.12	Dermale Gesamtbelastung (μg) der Stoffgruppen im Verlauf (Obstbau)	60
4.13	Dermale Belastung (μg) der Hände im Verlauf (Obstbau)	61
4.14	Dermale Belastung (μg) der Hände durch die Stoffgruppen im Verlauf (Obstbau)	62
4.15	Wirkstoffeinsatz auf der Mischstation im Verlauf	63
4.16	Wirkstoffeinsatz bei Traktoristen ohne Anmischen im Verlauf	64
4.17	Wirkstoffeinsatz bei Traktoristen mit Anmischen im Verlauf	65
4.18	Dermale Gesamtbelastung bei Traktoristen mit Anmischen im Verlauf	65
4.19	Arbeitsschutzkleidung	66
4.20	Arbeitsschutz der Traktoristen, die nicht selbst anmischen	67
4.21	Arbeitsschutz der Traktoristen, die selbst anmischen	68
4.22	Arbeitsschutz im Gewächshaus	69

10 Verzeichnis der Tabellen

Tab.	Bezeichnung	Seite
3.1	Anthropometrische Daten der Probanden in Obstbetrieben	20
3.2	Anzahl der Messungen zur Bestimmung der externen und inhalativen Belastung im Obstbau und Gewächshaus	20
3.3	Kontaktmöglichkeiten mit PSM im Obstbau	21
3.4	Messanalytisch erfasste Pflanzenschutzmittel	29
3.5	Messanalytisch erfasste Metaboliten	33
4.1	Messanalytisch erfasste Pflanzenschutzmittel auf den Obstplantagen während der Messtage	34
4.2	Messanalytisch erfasste Pflanzenschutzmittel in Gewächshäusern während der Messtage	36
4.3	Expositionszeiten im Obstbau	40
4.4	Innere und äußere dermale Belastung (μg) der Obstbauern in den Jahren 1995 - 1997	41
4.5	Dermale Gesamtbelastung im Obstbau	42
4.6	Belastung der Hände im Obstbau	43
4.7	Innere und äußere dermale Belastung (μg) der Gewächshausbauern in den Jahren 1995 - 1997	44
4.8	Dermale Gesamtbelastung im Gewächshaus	44
4.9	Dermale Belastung der Hände im Gewächshaus	45
4.10	Luftkonzentrationen in der Traktorenkabine im Obstbau	46
4.11	Luftkonzentrationen während des Spritzvorganges im Gewächshaus	47
4.12	Arbeitsschutz und dermale Belastung	48
4.13	Dermale Belastung (μg) der Hände	49
4.14	Arbeitsschutz und dermale Belastung	49
4.15	Wirkstoffspezifische dermale Belastung in der Mischstation	50
4.16	Wirkstoffspezifische dermale Belastung ohne Anmischen	51
4.17	Wirkstoffspezifische dermale Belastung mit Anmischen	52
4.18	Individuell praktizierter Arbeitsschutz mit Anmischen	53
4.19	Wirkstoffspezifische dermale Belastung bei Kontrolleuren, Pflanzenschutzverantwortlichen	54
4.20	Luftkonzentrationen bei Traktoristen	55
4.21	Metaboliten im Urin nach organischer Phosphorsäureesterapplikation ($\mu\text{g/g}$ Kreatinin)	70
4.22	Metaboliten im Urin nach Carbamatapplikation ($\mu\text{g/g}$ Kreatinin)	70
4.23	Metaboliten im Urin nach Dithiocarbamatapplikation ($\mu\text{g/g}$ Kreatinin)	71
4.24	Metaboliten im Urin nach Pyrethroidapplikation ($\mu\text{g/g}$ Kreatinin)	71

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich , daß mir die Promotionsordnung der Medizinischen Fakultät der Friedrich- Schiller- Universität Jena bekannt ist ,

ich die Dissertation selbst angefertigt habe und alle von mir benutzten Hilfsmittel , persönliche Mitteilungen und Quellen in meiner Arbeit angegeben sind,

mich folgenden Personen bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts unterstützt haben:

Prof. Dr. med. Schiele; Dr. med. Hoßfeld ; Dr. med. Jarofke, Fr. R. Trommler; Fr. D. Bergmann

die Hilfe eines Promotionsberaters nicht in Anspruch genommen wurde und das Dritte weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistung von mir für die Arbeit erhalten haben , die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen,

daß ich die gleiche, eine in wesentlichen Teilen ähnliche oder eine andere Abhandlung nicht bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht habe.

Stelzendorf , am 6.Oktober 2004

Tobias Bergmann